

ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fort-
geführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,
G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

5. Folge, Band 32
Der ganzen Reihe 424. Band

Kuratorium:

W. Gerlach F. Paschen M. Planck
R. Pohl A. Sommerfeld

Unter Mitwirkung
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.
M. PLANCK, Berlin

Mit einem Bildnis von M. Planck
und 253 Abbildungen im Text



I 9 3 8

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Alle Rechte vorbehalten

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig





Phot.: Lotte Meltner-Graf, Wien I

Mr. Fleming

MAX PLANCK

zum 80. Geburtstag

am 23. April 1938

Die folgenden Blätter grüßen den Forscher, welcher, die Thermodynamik bis zu den letzten Folgerungen durcharbeitend, Begründer der Quantenphysik wurde und so eine neue physikalische Denkart schuf,

Den Lehrer von Physiker-Generationen, denen durch seinen klaren schlichten Vortrag die Schönheit der theoretischen Physik Erlebnis wurde, die in Liebe und Verehrung zu ihm aufsehen und gern in größerer Zahl, als es die Umstände erlauben, in dieser Festschrift ihrem Meister gehuldt hätten.

Sie grüßen den Vertrauensmann aller Physiker, die sich geborgen fühlen mit diesem Ratgeber, dessen unabhängiges, gerechtes Urteil, dessen Blick für das in der Wissenschaft Aussichtsvolle viel Gutes gewirkt hat.

Wir begrüßen den Freund und Betreuer dieser Annalen, denen er seit 43 Jahren mit Rat und Tat zur Seite steht, in Zeiten der Verweisung die Herausgabe selbst übernehmend.

Möge der Gefeierte in dieser Geburtstagsgabe vielfältigen Dank erkennen!

Kuratorium und Verlag der Annalen
und der Herausgeber E. Grüneisen

Zum 80. Geburtstag von Max Planck

Die Deutsche Physikalische Gesellschaft bringt ihrem Ehrenmitglied Max Planck zum 80. Geburtstag ihre herzlichsten Glückwünsche dar. Akademischem Brauche entspräche es, die wissenschaftlichen Leistungen des Jubilars zu feiern. Aber vor Physikern von Plancks Verdiensten um die Physik zu reden, wäre trivial, fast komisch. Jedes Heft dieser Annalen oder irgendeiner anderen Zeitschrift des physikalischen Schrifttums erinnert ja daran.

Aber darüber dürfen wir sprechen, was er für die Deutsche Physikalische Gesellschaft getan hat; es verteilt sich über die 49 Jahre, die seit seinem Eintritt vergangen sind, und ist deshalb den heutigen Mitgliedern zum Teil nicht so gegenwärtig. Man höre:

1892 bis 1904 war Max Planck Rechnungsführer, und zwar ohne daß ihm ein buchführendes Büro zur Seite gestanden hätte. Freilich war die Gesellschaft, die bis 1898 noch Physikalische Gesellschaft zu Berlin hieß, damals kleiner; ihr ganzer Vorstand saß in Berlin, und sie veranstaltete noch nicht jährliche Physikertagungen. Dazu kannten sich ihre Mitglieder meist persönlich, und vieles ließ sich mündlich erledigen, was heute einen Schriftwechsel erfordert. Aber auch so war in diesem Amt in aller Stille reichlich Arbeit zu leisten. Von 1904 bis 1905 war Max Planck stellvertretender Rechnungsführer, 1905 bis 1906, 1907 bis 1908, sowie 1915 bis 1916 Vorsitzender. In den Zwischenzeiten und von 1916 bis 1923 war er Beisitzer, und zwar ein Beisitzer, der regelmäßig und aktiv an den Vorstandssitzungen teilnahm, zuletzt noch an den langwierigen Verhandlungen, welche den Satzungsänderungen anfangs der zwanziger Jahre vorausgingen. Über 31 Jahre erstreckt sich somit seine Zugehörigkeit zum Vorstand.

Auch in den wissenschaftlichen Sitzungen im Physikalischen Institut am Reichstagsufer fehlte Planck in früheren Jahren selten. Oft ergriff er das Wort, sei es zu angekündigten Vorträgen, sei es in der Diskussion. Allein für die Zeit von 1899 bis 1920 füllen im Inhaltsverzeichnis der „Verhandlungen“ die Titel seiner Vorträge eine halbe Seite. In besonders frohen Stunden, zuletzt bei dem 80. und 90. Jubiläum der Gesellschaft erzählte er dem jüngeren Geschlecht von den früheren Zeiten der Gesellschaft, von Helmholtz und anderen Großen, die er noch persönlich gekannt hatte. Und in wehmütigen Stunden der Erinnerung an Verstorbene war er es oftmals, der die Nachrufe hielt. So sprach er 1894 auf Heinrich Hertz, 1906 auf Paul Drude, 1928 auf Hendrik Antoon Lorentz. Das waren Reden formvollendet, wissenschaftlich aufschlußreich und von so wahrhaftiger, warmer Schilderung der Persönlichkeiten, daß sie einen dauernden Wert für die Geschichte behalten. Dies gilt sogar in doppeltem Sinn; denn ein Nachruf kennzeichnet den, der ihn hält, kaum weniger, als den, auf den er gehalten wird.

Der Wert einer wissenschaftlichen Gesellschaft hängt von der Art ihrer Mitglieder ab, und steht somit in der engsten Beziehung zu dem geistigen Niveau der Hochschulen und Forschungsinstitute ihres Landes, also zu den Berufungen auf die Lehr- und Forschungsstellen. Wenn in den letzten Jahrzehnten die Physik in Deutschland blühte, so verdankt man dies keineswegs einem Mann allein; aber Max Plancks amtlicher Einfluß dabei war doch nicht unerheblich. Die Deutsche Physikalische Gesellschaft hat allen Anlaß, ihm für die Art zu danken, wie er ihn in Fakultät, Akademie oder noch unmittelbarer als Präsident der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft ausgeübt hat. Er hat auf diese Art auch nach besten Kräften für die Weltgeltung der deutschen Wissenschaft gesorgt.

Aber zum Schluß müssen wir doch an etwas Wissenschaftliches erinnern, nämlich an jene Sitzungen vom 19. Oktober und 14. Dezember 1900, an denen Planck die Grundlagen der Quantentheorie zuerst der Öffentlichkeit übergab. Der erste Vortrag hatte nicht auf der Tagesordnung gestanden, das Protokoll in den

„Verhandlungen“ erwähnt ihn vielmehr als Diskussionsbemerkung zum Vortrag von Kurlbaum über die eigenen und die Rubensschen Messungen über die Emission langer Wärmewellen. Plancks Bemerkung enthielt die Intrapolation zwischen dem Rayleighschen und dem Wienschen Strahlungsgesetz, deren jedes sich in einem Spektralbereiche vor dem Richterstuhle der Präzisionsmessungen gut bewährt hatte. Aber mit dieser halbempirischen Herleitung seines Strahlungsgesetzes begnügte sich Planck nicht, sondern er schuf in der folgenden Woche die Quanten-Begründung, die er in dem zweiten Vortrag kund gab. Diese beiden Abende, unvergeßlich in der Geschichte unserer Wissenschaft, erinnern für alle Zeiten an die Zugehörigkeit Max Plancks zur Deutschen Physikalischen Gesellschaft.

Im Auftrage des Vorstandes

M. v. Laue

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE • BAND 32 • HEFT 1 u. 2 • MAI 1938

Wirkungsquantum und Atomkern

Von Niels Bohr

Man kann sich wohl kaum größere Unterschiede im Wesen und in der Vorgeschichte zweier entscheidender physikalischer Errungenschaften denken als zwischen Plancks Entdeckung des elementaren Wirkungsquantums und der Entdeckung des Atomkerns durch Rutherford. Während die erstere das Schlußergebnis der auf den allgemeinen Prinzipien der Thermodynamik fußenden Analyse des schon von Kirchhoff als von allen speziellen Eigenschaften der materiellen Körper völlig unabhängig erkannten Wärmestrahlungsgesetzes darstellt, bedeutet die letztere die Vervollständigung der detaillierten Vorstellung vom atomaren Aufbau der Materie, die wir der Erschließung ganz neuer Erfahrungsgebiete durch die wunderbare Entwicklung der Experimentierkunst unserer Zeit verdanken. Eben die gegenseitige Ergänzung dieser beiden so grundsätzlich verschiedenen Erweiterungen unserer physikalischen Erkenntnis ist auch der Hintergrund für das rasche Aufblühen der Erforschung atomarer Erscheinungen gewesen, die wir im Laufe des letzten Menschenalters erlebt haben.

Welchen unentbehrlichen Schlüssel zur Aufklärung der rätselhaften Stabilität der Atome uns das Wirkungsquantum darbot, wurde ja erst völlig klar durch die Erfahrungen über die Bausteine der Materie, die im Modell des Kernatoms zusammengefaßt sind und die einen so tiefen Einblick in den Ursprung allgemeiner physikalischer und chemischer Gesetzmäßigkeiten vermittelten, besonders was die Verwandtschaften der Elemente und ihre Umwandelbarkeit betrifft. In der Tat entschleierte die außerordentliche Einfachheit dieses Modells die Notwendigkeit, eine neuartige Grundlage für die Atomstabilität zu suchen und sogar auf einen unmittelbaren Zusammenhang zwischen der Beschaffenheit der von den Atomen ausgesandten Strahlung und irgendwelchen Bewegungen der Elektronen zu verzichten, und gab daher den Anlaß sowie die Freiheit, dem durch das Wirkungsquantum bedingten, der klassischen Naturbeschreibung fremden Zug von Individualität gerecht zu werden durch die Annahme der Existenz stationärer Zustände und des elementaren Charakters der die Übergangsprozesse begleitenden

Strahlung. Diese sogenannten Quantenpostulate, die die Einsteinsche Deutung des Photoeffekts einschlossen und bald durch die Stoßversuche von Franck und Hertz eine direkte Bestätigung bekamen, erlaubten nicht nur eine einfache Deutung der Spektralgeseetze, sondern ergaben zugleich die Möglichkeit, auf rationelle Weise die spektroskopischen Ergebnisse an Hand des Atommodells zu verwerten.

Die ersten Schritte auf diesem Wege wurden durch die Forderung geleitet, daß die Behandlung sich in der Grenze, wo die gesamte in Frage kommende Wirkung groß ist gegenüber dem einzelnen Quantum, der klassischen Beschreibungsart anschließt. Entscheidend für die Anwendbarkeit dieser sogenannten Korrespondenzforderung war vor allem die infolge der Kleinheit des Kerns gegenüber dem ganzen Atom gegebene Möglichkeit, das gewöhnliche Kraftgesetz für elektrische Punktladungen mit großer Annäherung aufrecht zu erhalten. Diese lockere Struktur des Kernatoms bedeutet auch dadurch eine große Erleichterung des Überblicks, daß sie in weitem Umfang erlaubt, die Bindung jedes einzelnen Elektrons im Atom als unabhängig von den anderen zu betrachten, deren Anwesenheit in erster Näherung einfach eine teilweise Abschirmung der Kernladung verursacht. Mit Hilfe des ständig wachsenden Reichtums an spektroskopischen Erfahrungen und der besonders von Sommerfeld entwickelten Systematik der Quantenzahlen der Atomzustände wurde auf diese Weise allmählich eine korrespondenzmäßige Beschreibung der Bindung jedes einzelnen Elektrons im Atom erzielt, die eine jedenfalls in den Hauptzügen vollständige Erklärung ergab für die im periodischen System dargestellten Verwandtschaften der Elemente, was ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften betrifft.

Obwohl kurz nachher die Erkenntnis der Spineigenschaften des Elektrons durch Uhlenbeck und Goudsmit, und vor allem die Aufstellung des Paulischen Ausschließungsprinzips für die Elektronenbesetzung der Quantenzustände, eine vorläufige Abrundung der primitiven Korrespondenzmethode ergab, zeigte sich jedoch die Unzulänglichkeit des fortdauernden, wenn auch eingeschränkten Gebrauchs klassischer mechanischer Vorstellungen immer deutlicher, im besonderen für die Berücksichtigung der feineren Züge der Wechselwirkung der Elektronen im Atom. Eine harmonische Verschmelzung der quantenhaften und der klassischen Züge der Theorie des Atombaus wurde bekanntlich erst erreicht durch die Ausbildung rationeller quantenmechanischer Methoden, die wir, einerseits der glücklichen Einführung der neuartigen intuitiven Ideen von Licht-

quant und Materiewelle durch Einstein, de Broglie und Schrödinger, anderseits der fortschreitenden Ausbildung der Korrespondenzbehandlung über Kramers Arbeiten zu ihrer glänzenden Durchführung von Heisenberg, Born, Jordan und Dirac, verdanken. Als Höhepunkt dieser Entwicklung kann wohl die relativistische Elektronentheorie von Dirac angesehen werden, die nicht nur die feinsten Züge der Spektren zwangsläufig aufzuklären vermochte, sondern zugleich die experimentell bestätigte Voraussage der Umwandlungsmöglichkeit von Strahlungsenergie in Paare von positiven und negativen Elektronen enthielt.

Für unseren Zweck braucht ja auch nur kurz daran erinnert zu werden, daß die Quantenmechanik es nicht allein ermöglicht hat, die Beschreibung der Eigenschaften der einzelnen Atome zu einem gewissen Abschluß zu bringen, sondern daß sie auch ganz neue und fruchtbare Gesichtspunkte geliefert hat zum Verständnis der verschiedenartigen chemischen Bindungen in Molekülen sowie die Erklärung mancher typischen Eigenschaften der festen Körper, insbesondere der Metalle, vor denen man bisher ratlos stand. Es handelt sich ja überhaupt nicht allein um die Vervollständigung der theoretischen Methoden der Atomphysik, sondern um eine derartig tiefgehende Umgestaltung unserer begrifflichen Hilfsmittel zur Beschreibung der Natur, daß sogar eine durchgreifende Revision des Beobachtungsbegriffes selber erforderlich war. Vor allem bedeutet die durch das Wirkungsquantum bedingte unvermeidliche Wechselwirkung zwischen den betreffenden atomaren Objekten und den für die Definition der Phänomene nötigen Meßinstrumenten, daß die unter verschiedenen Versuchsbedingungen gewonnenen Resultate nicht in der üblichen, auf der Vorstellung des selbständigen Verhaltens der Objekte fußenden Beschreibungsart zusammengefaßt werden können, sondern in einem neuartigen komplementären Verhältnis zueinander stehen. Der in den Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelationen ausgedrückte prinzipiell statistische Charakter der Quantenmechanik ist in der Tat keinerlei vorläufige Einschränkung der Analyse der atomaren Erscheinungen, sondern er entspricht in sinngemäßer Weise dem Gesichtspunkt der Komplementarität, der umfassender als das Kausalitätsideal ist, und notwendig, um der Reichhaltigkeit der durch die Existenz des Wirkungsquantums bedingten Erfahrungen Rechnung zu tragen.

Wenn wir uns nach diesen einleitenden Bemerkungen unserem eigentlichen Thema, der Bedeutung des Wirkungsquantums für das Problem des Aufbaus und der Stabilität der Atomkerne, selber zuwenden, so wird es zunächst auffallen, daß die Fragestellung in wesentlichen

Punkten genau die umgekehrte ist wie diejenige, die beim Angriff auf die oben besprochenen Atomprobleme vorlag¹⁾. Während wir dort von einer jedenfalls weitgehenden Kenntnis der Bausteine der Atome und der zwischen ihnen wirkenden Kräfte ausgehen konnten, ist es ohne weiteres klar, daß die große Dichte und der starke Zusammenhalt der Kerne Kräfte zwischen den Kernteilchen verlangen, die nur in Abständen von der Größenordnung der Kerndimensionen wirken, deren genaues Gesetz aber von vornherein völlig unbekannt ist. Außerdem stellte es sich bald heraus, daß es wegen der Existenz des Wirkungsquantums sogar unmöglich ist, alle materiellen Teilchen, die in natürlich vorkommenden oder künstlich hervorgerufenen Kernzerfallsprozessen freigemacht werden können, als selbständige Kernbausteine anzusehen.

Schon die ersten durch die fundamentale Astonsche Entdeckung — daß nicht nur die elektrischen Ladungen der Kerne Vielfache der Elementarladung sind, sondern daß auch die Masse jedes Kerns mit hoher Näherung ein ganzes Vielfaches der Masse des leichtesten Kerns, des Protons, ist — angeregten Versuche, Kerne als Systeme von Protonen und Elektronen anzusehen, enthüllten Widersprüche prinzipieller Art. Ganz abgesehen von den Schwierigkeiten, auf Grund dieser Auffassung den Zusammenhalt der Kerne zu erklären, zeigten sich nämlich Unverträglichkeiten zwischen den Symmetrie- und Spineigenschaften solcher Systeme und den spektroskopisch beobachteten Eigenschaften der Kerne in ihrer Abhängigkeit von den Ladungs- und Massenzahlen. Eine nähere Untersuchung zeigte auch, daß es im Rahmen der Quantenmechanik, ganz unabhängig von jeder Annahme über die in Kernen herrschenden Kräfte, unmöglich ist, solchen leichten Partikeln wie Elektronen eine selbständige Existenz im Kernbereich zuzuschreiben. Die Auslösung positiver oder negativer Elektronen in radioaktiven Kernprozessen muß daher mit einer Erzeugung dieser Partikel als

1) Eine ausführlichere Darstellung der Entwicklungsgeschichte der Theorie des Atombaus, wo auch auf den hier betonten Unterschied der Atom- und Kernprobleme hingewiesen wurde, findet sich in der Faraday Lecture des Verf. (Journ. Chem. Soc. S. 381. 1932). Die unten dargestellten Gesichtspunkte zur Erklärung der typischen Merkmale der Kernreaktionen wurden zuerst in einem in Nature 137. S. 344. 1936 und in Die Naturwissenschaften XXIV. H. 16. 1936 erschienenen Artikel entwickelt. Eine weitere Ausführung dieser Gesichtspunkte ist in einer Abhandlung von N. Bohr u. F. Kalekar (Danske Videnskabernes Selskab XIV. H. 10. 1937) gegeben, wo auch ausführliche Literaturhinweise zu finden sind. Die am Schluß des vorliegenden Artikels erwähnten Kernphotoeffekte wurden unlängst in einer kurzen Mitteilung in Nature 141. S. 326. 1938 behandelt.

mechanische Einheiten verglichen werden, ähnlich der Emission eines Lichtquants von einem Atom. Um die Erhaltung von Energie und Impuls in β -radioaktiven Prozessen zu bewahren, ist es bekanntlich sogar notwendig anzunehmen, daß außer dem Elektron noch ein leichtes, bisher nicht beobachtetes, neutrales Partikel bei solchen Prozessen erzeugt wird. Obwohl die Entwicklung dieser Gesichtspunkte, insbesondere durch Pauli, Fermi und Heisenberg, noch keinen befriedigenden Abschluß erreicht hat, hat sie nichtsdestoweniger neue aussichtsreiche Angriffsmöglichkeiten auf Grundprobleme der Atomtheorie eröffnet und führt vor allem zur Erkenntnis der Notwendigkeit, Atomkerne als mechanische Systeme, die nur aus schweren Partikeln bestehen, aufzufassen.

Bekanntlich lieferte Chadwicks Entdeckung des Neutrons eine Grundlage für die Ausführung dieses Programms. In der Tat ergibt ein aus Protonen und Neutronen bestehendes Kernmodell nicht nur eine unmittelbare Deutung der Ladungs- und Massenzahlen der Kerne, sondern auch seine allgemeinen Symmetrieeigenschaften werden unter der Annahme, daß das Neutron denselben Spin wie das Proton besitzt und wie dieses dem Ausschließungsprinzip gehorcht, in keinem Fall mit den Beobachtungen unverträglich. Außerdem deutet ein solches Modell eine einfache Erklärung an für die eigentümliche, frühzeitig von Harkins hervorgehobene Abhängigkeit der Stabilität der Kerne von der Gerad- oder Ungeradzahligkeit der Ladungs- und Massenzahlen. Es ist interessant, sich daran zu erinnern, daß in dieser Verbindung die Annahme eines schweren neutralen Kernbausteins mehrere Jahre vor der Isolierung des Neutrons diskutiert wurde, und zwar noch bevor an Hand der Quantentheorie die Widersprüche zwischen den Eigenschaften der wirklichen Kerne und denen jedes Kernmodells, das Elektronen enthält, klar erkannt wurden.

Ein entscheidender Fortschritt in der Behandlung des Proton-Neutron-Kernmodells wurde von Heisenberg erzielt, der zeigte, wie der quantenmechanische Formalismus mittels einer einfachen Verallgemeinerung die Einführung von neuartigen Kräften zwischen Proton und Neutron erlaubt, die ähnliche Sättigungseigenschaften besitzen wie die Valenzkräfte chemischer Verbindungen, und deren Vorhandensein notwendig scheint, um die typische Variation der Massendefekte der Kerne mit den Massenzahlen zu erklären. In den späteren Jahren ist vielfach versucht worden, derartige Ansätze über Kernkräfte näher in ihren Konsequenzen zu prüfen; abgesehen aber von der aussichtsreichen Behandlung der allerleichtesten Kerne ist dieser Weg schon darum sehr schwierig, weil die starke

Kopplung der Bewegungen der einzelnen Kernteilchen die Benutzung aller solcher Approximationsmethoden, die die Erforschung der Elektronenbindungen im Atom so erleichtert haben, ausschließt. Ganz abgesehen von der Frage der Kraftgesetze darf aber auch nicht vergessen werden, daß der Umstand, daß die Kerne adiabatisch in Neutronen und Protonen zerlegt werden können, keine Sicherheit dafür bietet, daß eine genauere Beschreibung ihrer Eigenschaften — in ähnlicher Weise wie die der gewöhnlichen Atomsysteme — allein mit Hilfe der bisher für die Charakterisierung der isolierten Teilchen benutzten Merkmale durchgeführt werden kann.

Besonders klar kommt auch der Gegensatz in der Problemstellung bei Erforschung des Atombaues und des Kernbaus, was Ausgangspunkte und Hilfsmittel betrifft, zum Ausdruck in der Weise, wie die Deutung des sich rasch anhäufenden experimentellen Materials über die Reaktionen der Kerne allmählich fortgeschritten ist. Der Ausgangspunkt dieser Entwicklung war die erst durch die Quantenmechanik ermöglichte Erklärung des radioaktiven Zerfallsgesetzes, das seit seiner Aufstellung durch Rutherford und Soddy der unfehlbare Leitfaden bei der Entwirrung des großen Gebietes der Radioaktivität gewesen ist. Obwohl schon Einstein in seiner berühmten einfachen Herleitung des Planckschen Wärmestrahlungsgesetzes auf Grund der Quantenpostulate die Analogie zwischen dem radioaktiven Zerfall und den atomaren Strahlungsprozessen hervorgehoben hatte, blieb das Zerfallsgesetz lange rätselhaft, insbesondere nachdem Rutherford darauf aufmerksam machte, daß die Abstoßungsenergie zwischen Atomkern und ausgeschleudertem α -Teilchen im allgemeinen wesentlich größer ist als die kinetische Energie dieses Teilchens. Kurz nach der Klärung der Prinzipien der Quantenmechanik wurde aber bekanntlich von Gurney und Condon, und unabhängig von Gamow, gezeigt, daß wir es hier eben mit einem besonders lehrreichen Beispiel des Versagens der gewöhnlichen mechanischen Vorstellungen zu tun haben. In der Tat bietet nach der Quantenmechanik ein räumlich beschränktes Kraftfeld kein absolutes Hindernis selbst für Teilchen, deren kinetische Energie kleiner ist als das Potentialmaximum; und schon ein einfacher Vergleich des Kraftgesetzes zwischen α -Teilchen und Kern mit einer kugelsymmetrischen Potentialbarriere genügt, um eine unmittelbare Erklärung der bekannten Geiger-Nuttalschen Relation zwischen der mittleren Lebensdauer eines radioaktiven Elements und der kinetischen Energie der ausgeschleuderten α -Teilchen zu liefern.

Dieser große Erfolg war der Auftakt zu einer äußerst fruchtbaren Entwicklung, die einen umfassenden Überblick über die

natürlichen und künstlichen Kernumwandlungsprozesse und die begleitenden elektromagnetischen Strahlungserscheinungen herbeiführte. Vor allem ist hier Gamows Erklärung der feineren Strukturen der α -Strahlspektren zu erwähnen, durch die, nach dem Vorbild der Deutung der optischen Spektren, die Grundlage für eine nähere Kenntnis der diskreten Quantenzustände der Kerne geschaffen wurde. Zunächst handelte es sich jedoch — im Gegensatz zur korrespondenzmäßigen Analyse der Atomspektren — eigentlich nur um die sinngemäße Anwendung der klassischen Erhaltungssätze und der Quantenpostulate. Insbesondere erwies sich allmählich die schematische Darstellung des Kernfeldes als ein Potentialloch, in dem sich die Teilchen annähernd unabhängig voneinander bewegen, als unzulänglich, um die näheren Einzelheiten der Kernreaktionen und besonders die oft damit verbundenen charakteristischen Resonanzphänomene zu erklären. In der Tat hat es sich, wie wir sehen werden, herausgestellt, daß das typische Merkmal der Kernreaktionen gegenüber den Atomreaktionen eben in der im Vergleich mit der Kopplung der Elektronenbewegungen im äußeren Bereich des Atoms überaus engen Kopplung zwischen den Bewegungen der Teilchen im Kern und dem dadurch bedingten außerordentlich leichten Energieaustausch zwischen den einzelnen Kernteilchen besteht.

Dieser Sachverhalt wurde vor allem klargelegt durch das von der Entdeckung der künstlichen Radioaktivität durch F. und I. Joliot angeregte nähere Studium der von Neutronenstößen hervorgerufenen Kernumwandlungen. Wegen der Abwesenheit von Abstoßung außerhalb des eigentlichen Kernbereichs sind die letzteren Phänomene viel einfacher zu übersehen als Zusammenstöße zwischen Kernen und positiv geladenen Teilchen wie Protonen und α -Partikeln, bei denen die Anwesenheit der Potentialbarriere oft von überwiegendem Einfluß ist. Aus dem Umstand, daß die Wirkungsquerschnitte für unelastische Stöße zwischen schnellen Neutronen und schweren Kernen von der gleichen Größenordnung sind wie die Kerndurchmesser, läßt sich in der Tat sofort schließen, daß die Kopplung zwischen dem eindringenden Neutron und den im Kern vorhandenen Teilchen sehr eng sein muß. Noch weitergehende Schlüsse erlaubt die von Fermi zuerst nachgewiesene Tatsache, daß solche Stöße sogar mit beträchtlicher Wahrscheinlichkeit zum Einfangen des Neutrons führen können unter Bildung eines neuen stabilen Kerns, der zwar oft β -radioaktiv ist, aber immer eine Lebensdauer von ganz anderer Größenordnung als die bei den Stoßprozessen in Betracht kommenden Zeiten besitzt. Ein derartiger Neutroneneinfang muß nämlich notwendig mit einer Ausstrahlung der Überschußenergie verknüpft sein,

und aus der beobachteten Wahrscheinlichkeit eines solchen Verlaufs des Zusammenstoßes kann man daher schließen, daß die Stoßdauer außerordentlich lang ist im Vergleich zu den Zeitintervallen, die für den einfachen Durchgang des Neutrons durch den Kernbereich erforderlich sind. Schon die von der Ladung und den Dimensionen der Kerne gesetzte obere Grenze der Wahrscheinlichkeit der γ -Strahlemission bedeutet in der Tat, daß das Verhältnis zwischen Stoßdauer und den letzteren Zeitintervallen von der Größenordnung eine Million sein muß.

Die übliche, den Zusammenstößen zwischen schnellen Elektronen und Atomen angepaßte Behandlungsweise der atomaren Stoßerscheinungen, wobei in erster Näherung mit der Bewegung in einem festen Kraftfelde gerechnet wird, versagt daher völlig bei der Beschreibung eines Zusammenstoßes zwischen einem Neutron und einem Kern. Vielmehr müssen wir uns vorstellen, daß das Eindringen des Neutrons in den Kernbereich sofort zu einem Energieaustausch mit den Kernteilchen Anlaß gibt, der zur Folge hat, daß die Energie sehr schnell über sämtliche Teilchen des vom Neutron und dem ursprünglichen Kern gebildeten Gesamtsystems so gleichmäßig verteilt wird, daß kein einzelnes Partikel in der nächsten Zeit genügend Energie besitzt, um den Kern gegen die Anziehungen der Nachbarteilchen zu verlassen. Die Beschaffenheit dieses Zwischenzustandes bedingt weiter, daß das Schlußresultat des Zusammenstoßes durch eine sozusagen freie Konkurrenz zwischen allen möglichen Zerfalls- und Strahlungsprozessen des Gesamtsystems bestimmt ist, was eine unmittelbare Erklärung liefert für die auffallende Reichhaltigkeit der Kernumwandlungsphänomene, in welchen fast alle mit der Energieerhaltung zu vereinbarenden Verläufe der Stoßprozesse zum Vorschein kommen. Eben in dieser Verbindung ist schon bald nach Rutherford's ersten Zertrümmerungsversuchen mit α -Strahlen die Annahme eines Zwischenzustandes bei Kernumwandlungen verschiedentlich diskutiert worden; vor den Neutronenexperimenten war jedoch nicht nur der Einfluß der Barriereneffekte schwierig zu überblicken, sondern es fehlte auch jede Grundlage für eine Abschätzung der Lebensdauer des Zwischenzustandes und für die nähere Beurteilung seiner Eigenschaften.

Ein besonders lehrreiches Resultat der Diskussion über Kernumwandlungen bei Neutronenstößen ist außerdem die Aufdeckung eines grundsätzlichen Unterschiedes zwischen der Verteilung der Energiezustände bei Kernen und derjenigen bei Atomen. In der Tat verlangt die Bildung eines langlebigen Zwischenzustandes bei Zusammenstößen zwischen Kernen und Neutronen beliebiger, ge-

nügend hoher Energie einen ausgedehnten kontinuierlichen Energiebereich des Gesamtkerns, der zunächst in direktem Widerspruch zu stehen schien mit dem Nachweis der diskreten Energiezustände der Kerne durch die Analyse der γ -Strahlspektren. Wir müssen aber bedenken, daß wir es bei solchen Zusammenstößen mit einer Anregungsenergie des Gesamtkerns zu tun haben, die viel größer ist als die Energie der angeregten Zustände, die für die gewöhnlichen γ -Strahlerscheinungen in Betracht kommen. Während wir es im letzteren Fall mit einer Anregung von höchstens einigen Millionen Volt zu tun haben, wird ja im ersteren Fall die Anregungsenergie gleich der Summe der kinetischen Energie des freien Neutrons und der Bindungsenergie eines Neutrons im Normalzustand des Gesamtkerns, welche für Massenzahlen mittlerer Größe fast 10 MV beträgt. Tatsächlich beginnt für solche Massenzahlen der kontinuierliche Energiebereich erst bei etwa 12 MV Anregungsenergie, und erschließt sich dem Gebiet der diskreten Kernzustände ganz gleichmäßig an, indem die Abstände benachbarter Zustände, die für die tiefsten Zustände von der Größenordnung 1 MV sind, sehr rasch mit zunehmender Energie abnehmen.

Einen direkten Einblick in die außerordentlich dichte Verteilung der Kernzustände bei hohen Anregungsenergien haben die Untersuchungen über Einfang ganz langsamer Neutronen gegeben, die — im Gegensatz zu den Stoßversuchen mit schnellen Neutronen — ausgeprägte Unterschiede der Reaktionen von Kernen mit nur wenig verschiedenen Ladungs- und Massenzahlen aufweisen. Diese Selektivität ist offenbar eine quantenmechanische Resonanzerscheinung, die von einer sozusagen zufälligen Koinzidenz der Bindungsenergie des Neutrons in dem bei der Einfangung gebildeten neuen Kern und einem Quantenzustand dieses Kerns bedingt ist. Aus der Schärfe der Resonanz und dem Vorkommen der Selektivität unter den Elementen läßt sich tatsächlich, auf Grund einfacher statistischer Überlegungen, schließen, daß für mittlere Massenzahlen der Niveaubestand bei ungefähr 10 MV nur etwa 10 Volt beträgt. Die Resonanzerscheinungen bei Stößen langsamer Neutronen sind überhaupt von größtem Interesse, und vor allem liefert die Beobachtung von Wirkungsquerschnitten, die in einzelnen Fällen mehr als 1000 mal so groß wie die geometrischen Querschnitte der Kerne sein können, ein schlagendes Beispiel für das völlige Versagen des klassischen Bahnbegriffes innerhalb von Dimensionen, die klein sind im Vergleich zu der de Broglieschen Wellenlänge. Unter solchen Umständen zeigt in der Tat das Stoßproblem eine weitgehende Ähnlichkeit mit akustischen und optischen Resonanzphänomenen, und

besonders kann, wie zuerst Breit und Wigner, und nachher ausführlicher Bethe und Placzek gezeigt haben, die Weise, in der die Wirkungsquerschnitte eines Kerns für Streuung und Einfangung mit der Energie des Neutrons variieren, durch Formeln von ganz ähnlichem Typus wie die wohlbekannten Dispersionsformeln der Optik dargestellt werden.

Während diese Folgerungen sich auf sehr allgemeine Betrachtungen gründen, verlangt dagegen die Erklärung der Verteilung der Energiezustände der Kerne sowie die Abschätzung der für den Verlauf der Kernreaktionen maßgebenden Wahrscheinlichkeiten der individuellen Zerfalls- und Strahlungsprozesse eine nähere Untersuchung der bezüglichen mechanischen Probleme. Wohl läßt sich zur Zeit keine strenge Behandlung dieser Probleme durchführen; jedoch können viele charakteristische Eigenschaften der Kerne, für die eben die enge Kopplung der Kernteilchen von ausschlaggebender Bedeutung ist, weitgehend aufgeklärt werden durch einen Vergleich mit wohlbekannten Eigenschaften von festen und flüssigen Körpern. Vor allem erklärt sich der typische Unterschied zwischen den Verteilungen der Anregungszustände von Atomen und Kernen sofort durch die Bemerkung, daß wir in angeregten Atomen es im allgemeinen mit der Änderung eines Quantenzustandes eines einzelnen Elektrons zu tun haben, während es sich bei der Kernanregung um die Quantisierung von Bewegungen sämtlicher Teilchen handelt, die an die Rotationen und Schwingungen eines festen Körpers erinnern. Die Gesamtheit der Energiezustände eines elastischen Körpers wird in der Tat, wenn wir zunächst von Rotationen absehen, aus allen möglichen Kombinationen der mit ihren Grundschwingungen korrespondierenden Quantenzustände gegeben und hat daher, infolge des überaus raschen Anwachsens der Kombinationsmöglichkeiten mit der Energie, genau denselben allgemeinen Charakter wie das Zustandsspektrum der Kerne. Auch in quantitativer Hinsicht gibt dieser Vergleich eine annähernd richtige Darstellung der Verteilung der Kernzustände, indem es sich zeigt, daß wir aus den Kombinationen von ungefähr äquidistant verteilten Eigenwerten mit Abständen von ungefähr 1 MV schon bei 10 MV eine Zustandsdichte bekommen von derselben Größenordnung wie jene, welche aus den Versuchen mit langsamen Neutronen erschlossen ist.

Diese Vorstellung von der Anregung eines Kerns zeigt offenbar eine weitgehende Analogie zu den Wärmebewegungen eines festen Körpers bei tiefen Temperaturen, und in diesem Sinne kann man von der Erwärmung der Kernsubstanz bei der Bildung des Gesamtkerns durch einen Zusammenstoß sprechen. Die dabei in Frage

kommende Temperatur ist zwar ungeheuer hoch im üblichen Maßstabe (von der Größenordnung 10^{11} Grad), aber sie ist im Kernmaßstab sehr klein, da bei einem Stoß mit nicht besonders schnellen Partikeln im allgemeinen nur eine geringe Anzahl der Schwingungsmöglichkeiten angeregt wird. Abgeschätzt mittels der Quantentheorie der spezifischen Wärme entspricht für mittlere Massenzahlen die Temperatur des Gesamtkerns bei gewöhnlichen Stoßversuchen etwa 1 MV pro Freiheitsgrad. Für sehr schnelle Stöße wird sie natürlich höher, wächst aber nur langsam, weil die angeregten Freiheitsgrade sich rasch vermehren, und sogar bei einem Zusammenstoß zwischen einem Kern und einem Partikel mit 100 MV wird die Temperatur nur wenige Millionen Volt betragen. Dieser Begriff der Kerntemperatur ist nicht nur sehr bequem zur Charakterisierung der Kernanregung, sondern er ist vor allem eine große Hilfe gewesen bei der Beschreibung der mit den Kernumwandlungen verbundenen Zerfalls- und Strahlungsprozessen, die nach unserer Vorstellung nahe Analogien zu einer Verdampfung und einer Wärmestrahlung aufweisen.

Vor allem erinnert, wie zuerst Frenkel bemerkt hat, die Aussendung von Neutronen durch hochangeregte Kerne weitgehend an einen gewöhnlichen Verdampfungsprozeß, auf den die bekannte Formel der Reaktionskinetik für die Abhängigkeit der Verdampfungs geschwindigkeit von der Temperatur und der Bindungswärme jedenfalls annäherungsweise angewandt werden kann. Auch liefert dieser Vergleich eine unmittelbare Erklärung dafür, daß die bei Kernreaktionen freigelassenen Neutronen im allgemeinen nicht die ganze Überschußenergie mitnehmen, sondern eine Energieverteilung aufweisen, die auffallende Ähnlichkeit mit dem Maxwellschen Verteilungsgesetz für die entsprechenden Kerntemperaturen besitzt. Der Befund, daß Zusammenstöße mit schnellen Neutronen anstatt zur Einfangung zu einem Losreißen von einem oder mehreren Neutronen führen können, läßt sich auch ungezwungen als ein stufenweiser Zerfall des Gesamtkerns auffassen, der für immer höhere Anregungsenergien mehr und mehr der allmählichen Verdampfung eines Flüssigkeitstropfens ähnlich wird. Für kleinere Anregungen muß jedoch bei Anwendung eines solchen Vergleichs mit gewisser Vorsicht vorgegangen werden, indem — im Gegensatz zu den üblichen Verdampfungsprozessen, wo die gesamte Wärmeenergie der Körper überaus groß ist im Vergleich zu der zur Freilassung eines einzelnen Moleküls nötigen Energie — bei den Stoßversuchen die Anregungsenergie des Gesamtkerns gewöhnlich von derselben Größenordnung wie die Bindungsenergie eines Neutrons

ist. Wie besonders Landau und Weißkopf gezeigt haben, lassen sich jedoch auch für die Behandlung solcher Prozesse Methoden der statistischen Mechanik anwenden, die eine konsequente Verallgemeinerung der rein thermodynamischen Betrachtungsweise darstellen.

Auch wenn das stoßende oder ausgeschleuderte Partikel geladen ist, verläuft die Kernumwandlung als ein stufenweiser Prozeß, bei dem erst ein Gesamtkern gebildet wird, dessen Energie in ähnlicher Weise wie in einem erwärmten Körper verteilt ist und dessen Zerfall sich danach als ein verdampfungsähnlicher Prozeß vollzieht. In solchen Fällen kann jedoch die Abstoßung, besonders wenn die Energie der Partikel gering ist, großen Einfluß auf die Wahrscheinlichkeit sowohl der Bildung des Gesamtkerns wie seines Zerfalls ausüben. Nicht nur sind dabei die quantenmechanischen Barriereneffekte zu berücksichtigen, sondern auch für Energien der Partikel, die größer sind als ihr Potential in der Nähe der Kernoberfläche, ist es wesentlich zu bemerken, daß bei Abschätzung der Temperatur des Zwischenzustandes und der für ihre Zerfallswahrscheinlichkeit maßgebenden Verdampfungswärme diese Potentiale von der Gesamtenergie abgezogen werden müssen. Eine einfache Folge der Abstoßung ist auch, daß die kinetische Energie des freigelassenen geladenen Partikels im allgemeinen größer wird als die der ungeladenen, weil in ersterem Fall die potentielle Energie wieder zur eigentlichen Temperaturenergie zu addieren ist. Wenn die kinetische Energie des stoßenden Partikels nicht groß genug ist, um den Gesamtkern in den kontinuierlichen Energiebereich zu bringen, treten, ebenso wie bei den Stößen mit langsamen Neutronen, auch bei geladenen Partikeln typische Resonanzerscheinungen auf. Der Umstand, daß solche Resonanzen öfters für Energien des stoßenden Partikels auftreten, die groß genug sind, um den freien Durchgang durch die Potentialbarriere zu gestatten, zeigt deutlich das Versagen der früheren Auffassung, nach der es sich um einen quasistationären Zustand des Partikels innerhalb der Barriere handelte. Daß wir es dagegen mit einer Koinzidenz der Gesamtenergie mit einem Quantenzustand der kollektiven Bewegungen der Kernteilchen zu tun haben, wird auch besonders schlagend gezeigt durch die neuen Beobachtungen von Bothe und seinen Mitarbeitern, wonach Resonanzen bei Stößen zwischen Kernen und Partikeln verschiedener Ladung, die zu demselben Gesamtkern führen, für genau dieselben Werte der Gesamtenergien auftreten.

Die überaus enge Kopplung zwischen den Bewegungen der Kernteilchen, die für die Kernreaktionen beim Stoß entscheidend ist, bewirkt auch, daß die Strahlungseigenschaften der Kerne wesentlich

verschieden von denen der Atome sind. Während die Strahlung der letzteren im allgemeinen Übergangsprozessen entspricht, bei welchen nur die Bindung eines einzelnen Elektrons geändert wird, und die mit Dipolschwingungen korrespondieren, ist die Strahlung der Kerne — wie sich aus der Untersuchung der von der γ -Strahlung hervorgerufenen Photoeffekte in der äußeren Elektronenhülle desselben Atoms herausgestellt hat — im allgemeinen vom Quadrupoltypus. Nach unserer Vorstellung von der Kernanregung ist dies auch unmittelbar verständlich, da eine Strahlung dieses Typus eben mit der Schwingung eines elastischen Körpers mit angenähert gleichmäßiger Massen- und Ladungsverteilung korrespondieren wird. Bei solchen Schwingungen können ja in erster Näherung keine Dipolmomente auftreten, weil der elektrische Mittelpunkt stets mit dem Schwerpunkt zusammenfallen muß. Eine auf der Größe der Kerne und den Amplituden der quantisierten Kernschwingungen basierte Abschätzung der in Frage kommenden Quadrupolmomente führt auch zu einer annähernden Übereinstimmung mit den aus der Schärfe der Resonanz bei Einfangung langsamer Neutronen berechneten Wahrscheinlichkeiten der Strahlungsprozesse. Was die Intensitätsverteilung der Strahlung für hoch angeregte Kerne betrifft, sollten wir eine gewisse Ähnlichkeit mit der Wärmestrahlung bei der betreffenden Temperatur erwarten. Das schnelle Anwachsen der Emissionswahrscheinlichkeit mit der Frequenz für Strahlung höherer Polarität wird jedoch eine relativ hohe Wahrscheinlichkeit für die größeren Quantensprünge bewirken, die sich besonders bei der Anregung leichter Kerne bemerkbar macht und in gewissen Fällen sogar zu einem Überwiegen der Strahlungskomponente führt, die einem direkten Übergang zum Normalzustand des Kernes entspricht. Besonders interessant in dieser Hinsicht ist die beim Stoß von Protonen an Lithium erzeugte Strahlung, die fast nur eine Komponente mit einer Energie von nahezu 17 MV enthält. Die verhältnismäßig große Intensität dieser Strahlung rührt übrigens daher, daß wir es bei solchen Stößen mit einer ausgeprägten Resonanz zu tun haben, bei welcher der betreffende Zustand des Gesamtkernes infolge allgemeiner quantenmechanischer Symmetrieforderungen nicht in zwei α -Partikel zerfallen kann, und die Strahlungsprozesse daher lediglich mit der Freilassung eines verhältnismäßig langsamen Protons, das nur schwer durch die Potentialbarriere dringen kann, konkurrieren.

Weitere interessante Aufschlüsse über die Strahlungseigenschaften der Kerne versprechen neuerdings die schönen Untersuchungen von Bothe und Gentner zu ergeben über die Auslösung

von Neutronen aus schweren Kernen durch Bestrahlung mit der eben erwähnten Proton-Lithium γ -Strahlung. Der Befund, daß die einzelnen bestrahlten Elemente ein ganz verschiedenes Verhalten bei solchen Kernphotoeffekten zeigen, schien zwar im ersten Augenblick schwierig vereinbar mit den allgemeinen Vorstellungen von Kernanregungen, zu denen die Kernumwandlungen bei Stößen geführt haben. Nach diesen sollen ja alle die betreffenden Elemente bereits für Anregungsenergien weit unterhalb 17 MV eine kontinuierliche Energieverteilung besitzen, und wir können daher keinen gewöhnlichen Resonanzeffekt erwarten. Wir müssen aber bedenken, daß die Verhältnisse bei Kernumwandlungen durch Stoß- und Strahlungserscheinungen ganz verschieden liegen. Während beim Stoß der Verlauf der Prozesse wesentlich von einer Konkurrenz der möglichen Zerfalls- und Strahlungswahrscheinlichkeiten des langlebigen Zwischenzustandes bestimmt ist, wird der Verlauf der Photoeffekte dagegen von dem Verhältnis zwischen der Kopplung und dem Strahlungsfelde mit den damit korrespondierenden spezifischen Schwingungsbewegungen des Kernes einerseits und der Kopplung dieser Schwingungen mit den anderen möglichen Schwingungstypen andererseits abhängen. Das Vorhandensein der letzten Kopplung bewirkt, daß die Energie sich schnell auf alle Schwingungen, ähnlich wie in einem erwärmten Körper, verteilt, und daß somit die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit der Emission der Anregungsenergie in Form eines einzelnen Quants von dem Wert, den sie in der Anfangsstufe der Anregung hat, sehr bald auf einen überaus kleinen, dem Wärmestrahlungsgesetz entsprechenden Wert herabsinkt. Der Kernphotoeffekt wird nun auch im kontinuierlichen Gebiet eine selektive Frequenzabhängigkeit aufweisen, sofern dieser Übergang noch nicht rasch genug ist, um den Einfluß der anfänglichen Anregungsart auf die Gesamtwahrscheinlichkeit der Wiederausstrahlung des Quants zum Verschwinden zu bringen. Nach dieser Auffassung, wonach die durch die genannten Versuche angedeutete Selektivität der Kernphotoeffekte im kontinuierlichen Zustandsgebiet eine nahe Analogie zum Vorhandensein scharfer ultraroter Absorptionsgebiete eines festen Körpers bei gewöhnlicher Temperatur zeigt, würde sich offenbar die Möglichkeit bieten, die Kopplungsstärke der Kernschwingungen aus den Photoeffekten zu ermitteln. Da wegen des im Vergleich mit dem Fall eines Kristalls viel größeren Einflusses der quantenhaften Nullpunktsenergie der Kernsubstanz diese Kopplungsverhältnisse theoretisch schwer zu beurteilen sein dürften, muß der Weiterführung der Versuche mit großem Interesse entgegen gesehen werden.

Eine andere Erscheinung wollen wir noch kurz erwähnen, die neue Einblicke in den Anregungsmechanismus der Kerne verspricht, nämlich die Entdeckung von sogenannten Kernisomeren, d. h. langlebigen Produkten mit denselben Ladungs- und Massenzahlen, die verschiedene radioaktive Eigenschaften besitzen. In den letzten Jahren ist das Vorkommen solcher Kernisomeren bei der Umwandlung vieler Elemente festgestellt worden, und im besonderen haben sich sehr interessante Fälle ergeben aus den Untersuchungen von Hahn und Meitner über die durch Neutronenstöße an Uran erzeugten neuen radioaktiven Familien. Wie Weizsäcker zuerst bemerkt hat, läßt sich die Existenz langer Lebenszeiten angeregter Kerne durch die Annahme erklären, daß die bezüglichen Kernzustände besonders große Drehimpulsquantenzahlen besitzen, und daß daher die Strahlungsprozesse, die dem Übergang in den Normalzustand entsprechen würden, überaus kleine Wahrscheinlichkeiten haben. Diese Auffassung, die an die Metastabilität gewisser Atomzustände erinnert, ist sehr ansprechend; es kann aber zur Zeit noch schwerlich überblickt werden, ob sie genügt, um die speziellen Bedingungen, unter denen die verschiedenen Kernisomeren erscheinen, zu erklären, oder ob noch bisher unbekannte, für die Kernprozesse eigentümliche Auswahlregeln hier eine Rolle spielen.

Beim Abschluß dieser kurzen Zusammenfassung, deren Absicht vor allem war, einen Eindruck von der wundervollen Fruchtbarkeit des neuen Forschungsgebietes zu geben, das durch das Zusammenspiel der grundsätzlichen Entdeckungen von Planck und Rutherford entstanden ist, braucht kaum besonders betont zu werden, daß wir in der eigentlichen Kernphysik erst am Anfang einer Entwicklung stehen. Was uns aber zu den größten Hoffnungen auf weitere Fortschritte berechtigt, ist die innige Verbindung von experimentellen und theoretischen Untersuchungen, die die Forschung auf diesem Gebiete auszeichnet.

Kopenhagen, Institut für theoretische Physik.

(Eingegangen 27. Februar 1938)

Über die in der Theorie der Elementarteilchen auftretende universelle Länge

Von W. Heisenberg

Dieses Heft feiert den Schöpfer der Quantentheorie, die mehr als irgendeine andere Entdeckung der neueren Physik zu einer allgemeinen Veränderung und Klärung des physikalischen Weltbildes geführt hat. Diese Gelegenheit mag als Entschuldigung gelten, wenn die folgenden Überlegungen sich mehr mit allgemeinen und zum großen Teil bekannten Zusammenhängen beschäftigen, als dies vielleicht sonst im Rahmen einer Einzeluntersuchung zulässig schiene.

Vor einiger Zeit hat der Verf. darauf aufmerksam gemacht¹⁾, daß eine konsequente Anwendung der Fermischen Theorie des β -Zerfalls zu dem Schlusse nötigt, daß beim Zusammenstoß eines außerordentlich energiereichen Höhenstrahlungsteilchens mit einer anderen Partikel eventuell viele Teilchen explosionsartig auf einmal entstehen können. Dieser Vorgang sollte eintreten, wenn die Wellenlänge der stoßenden Teilchen im Schwerpunktsystem eine gewisse kritische Länge unterschreitet, die als eine universelle Länge von der Größenordnung des klassischen Elektronenradius

$$\frac{e^2}{m c^2} = r_0 = 2,81 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$$

in die Fermische Theorie des β -Zerfalls eingeht. Die Existenz solcher Explosionen schien damals durch die Experimente über die Schauer der Höhenstrahlung und die Hoffmannschen Stöße sehr wahrscheinlich. Inzwischen haben jedoch die Theorien von Carlson und Oppenheimer²⁾ sowie Bhabha und Heitler³⁾ gezeigt, daß ein großer Teil dieser Phänomene einfach auf Grund der Quantenelektrodynamik durch die sogenannte Kaskadenbildung gedeutet werden kann. Ferner sind von Yukawa⁴⁾ und Wentzel⁵⁾ andere Theorien des β -Zerfalls vorgeschlagen worden, die anscheinend die Experimente ebenso gut darstellen wie die Fermische Theorie, und die darüber hinaus eine Verknüpfung des β -Zerfalls mit der Existenz

1) W. Heisenberg, *Ztschr. f. Phys.* **101**. S. 533. 1936.

2) J. F. Carlson u. J. R. Oppenheimer, *Phys. Rev.* **51**. S. 220. 1937.

3) H. Bhabha u. W. Heitler, *Proc. Roy. Soc. A* **159**. S. 432. 1937.

4) H. Yukawa, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan* **17**. S. 48. 1935.

5) G. Wentzel, *Ztschr. f. Phys.* **104**. S. 34. 1937; **105**. S. 738. 1937.

der von Neddermeyer und Anderson¹⁾ neu entdeckten Teilchen in Aussicht stellen²⁾. Daher steht die These, daß eine universelle Naturkonstante der Dimension einer Länge in dem Auftreten von Explosionen beim Zusammenstoß von Teilchen kleinerer Wellenlänge sichtbar werde, keineswegs auf sicherem Grund. Es sollen daher im folgenden die Argumente einzeln besprochen werden, welche die Vermutung nahelegen, es müsse in der Kernphysik und der Theorie der Ultrastrahlung auf eine universelle Länge der Ordnung r_0 Rücksicht genommen werden, und welche mit der möglichen Existenz der Explosionen in Zusammenhang stehen.

I. Die Konstanten c und \hbar

Die Entwicklung der neueren Physik lehrt, daß die Wirksamkeit einer grundlegenden Naturkonstanten zunächst durch die Widersprüche bemerkt wird, die sich beim konsequenten Ausbau von scheinbar experimentell völlig gesicherten umfassenden Theorien, insbesondere beim Zusammenfügen von zwei solchen Theorien, ergeben. So galt um die Jahrhundertwende die Newtonsche Mechanik sowie die Maxwellsche Theorie als gesicherter Besitz der Physik. Beim Versuch, beide Theorien zu vereinigen und die Elektrodynamik bewegter Körper auszuarbeiten, stellten sich jedoch schwere Widersprüche heraus, die erst behoben werden konnten, als man in der Lichtgeschwindigkeit c eine universelle Naturkonstante von allgemeinsten Bedeutung erkannte, auf die bei der Formulierung jedes physikalischen Gesetzes Rücksicht genommen werden muß. In ähnlicher Weise mußte die von Gibbs und Boltzmann ausgearbeitete statistische Theorie der Wärme als endgültig angesehen werden. Bei der Anwendung dieser Theorie auf die Strahlungsprobleme, also beim Zusammenfügen der Maxwellschen Theorie und der Theorie der Wärme stellten sich jedoch sehr grobe Widersprüche heraus: für die Strahlung im Wärmeleichgewicht erhielt man im Rayleigh-Jeansschen Gesetz divergente Resultate. Erst die Plancksche Entdeckung zeigte, daß man beim Zusammenfügen dieser Theorien auf eine universelle Naturkonstante von der Dimension einer Wirkung Rücksicht nehmen muß.

1) S. Neddermeyer u. C. P. Anderson, *Phys. Rev.* **51**. S. 884. 1937; vgl. auch J. C. Street u. E. C. Stevenson, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **12**. S. 2, 13. 1937.

2) Vgl. insbes. J. R. Oppenheimer u. R. Serber, *Phys. Rev.* **51**. S. 1113. 1937; E. C. G. Stückelberg, *Phys. Rev.* **52**. S. 42. 1937; H. Yukawa u. S. Sakata, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan* **19**. S. 1084. 1937; N. Kemmer, *Nature* **141**. S. 116. 1938; H. Bhabha, *Nature* **141**. S. 117. 1938.

Als die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten, die mit den Konstanten c und h verbunden sind, klar verstanden waren, erkannte man, daß es sich nicht eigentlich um eine Korrektur der früher als gesichert betrachteten Theorien gehandelt hatte. Die früheren Theorien haben als die anschaulichen Grenzfälle, in denen die Lichtgeschwindigkeit als sehr groß und das Wirkungsquantum als sehr klein betrachtet werden kann, weiter Bestand. Die Konstanten c und h bezeichnen vielmehr die Grenzen, in deren Nähe unsere anschaulichen Begriffe nicht mehr ohne Bedenken verwendet werden können. Man hat diesen Sachverhalt oft durch die Behauptung ausgedrückt, die früheren Theorien gingen aus Relativitätstheorie und Quantentheorie durch den Grenzübergang $c \rightarrow \infty$, $h \rightarrow 0$ hervor. Diese Formulierung ist aber deswegen nicht ganz unbedenklich, weil sie nur dann richtig sein kann, wenn bestimmte Größen bei diesem Grenzübergang konstant gehalten werden (z. B. beim Übergang von der Quantenmechanik zur klassischen Mechanik die Massen und Ladungen der Elementarteilchen). In einer endgültigen Theorie aber würden diese Größen selbst aus den wenigen universellen Konstanten der Physik bestimmt sein, und eine Größenänderung der universellen Konstanten könnte an der Form der physikalischen Gesetze überhaupt nichts ändern. Der bei Konstanthaltung der genannten Größen vollzogene entgegengesetzte Grenzübergang $h \rightarrow \infty$ oder $c \rightarrow 0$ führt übrigens zu sinnlosen Resultaten. Es erscheint also richtiger, bei der ersten Formulierung zu bleiben und h und c einfach als die Grenzen zu bezeichnen, die der Verwendung anschaulicher Begriffe gesetzt sind¹⁾.

Durch diese Eigenschaft unterscheiden sich übrigens die Konstanten h und c von anderen, weniger fundamentalen universellen Konstanten. Z. B. hängt etwa die Boltzmannsche Konstante k mit der willkürlichen Festsetzung der Temperaturskala zusammen und könnte aus einer Theorie der Aggregatzustände des Wassers berechnet werden, oder bei Messung der Temperatur im Energiemaß ganz wegfallen. Auch eine universelle Konstante wie die Masse des Protons hat keineswegs eine so prinzipielle Bedeutung wie h oder c ; denn der Massenbegriff hat zweifellos auch bei noch kleineren Massen einen einfach angebbaren Sinn; z. B. kann die Masse eines Lichtquants noch am Lichtdruck gemessen werden. Es scheint daher zweckmäßig, Konstanten von solch grundlegenden Eigenschaften wie h und c etwa als „universelle Konstanten erster Art“ vor den anderen auszuzeichnen.

1) Vgl. hierzu insbes. N. Bohr, Atomtheorie und Naturbeschreibung, Berlin, Springer 1931.

Diese universellen Konstanten erster Art sind, wenn man von den beiden bisher bekannten Beispielen \hbar und c verallgemeinern darf, jeweils mit einer sehr allgemeinen Eigenschaft der Naturgesetze von dem Typus einer Invarianzeigenschaft verknüpft; sie stellen allgemeine Forderungen an die Form irgendeines physikalischen Gesetzes. Die spezielle Relativitätstheorie fordert die Invarianz aller physikalischen Gesetze gegenüber der Lorentztransformation, die Quantenmechanik fordert die Vertauschungsrelationen zwischen kanonisch konjugierten Variablen, die Existenz von Wahrscheinlichkeitsamplituden und die Invarianz der Gesetze gegenüber Drehungen im Hilbertschen Raum.

Wenn man von den Gravitationserscheinungen absieht, die in der Atomphysik kaum eine Rolle zu spielen scheinen, so sind außer \hbar und c in der Mikrophysik einstweilen keine weiteren universellen Konstanten erster Art bekannt.

II. Die universelle Länge

Nun ist es aber von vornherein klar, daß es in der Atomphysik noch eine weitere „universelle Konstante erster Art“ von der Dimension einer Länge oder einer Masse geben muß. Denn da sich aus den Konstanten \hbar und c dimensionsmäßig keine Länge oder Masse bilden läßt, so muß die Masse der Elementarteilchen und die Dimension der Atome und Atomkerne durch eine weitere universelle Konstante festgelegt sein. Obgleich nun aus einer universellen Länge r_0 stets eine universelle Masse m und umgekehrt aus der Masse eine Länge durch die Relation $m = \frac{\hbar}{c r_0}$ gebildet werden kann und es insofern unwesentlich scheint, ob man von einer universellen Länge oder Masse spricht, so kommt doch wohl die physikalische Bedeutung dieser Konstante klarer zum Ausdruck, wenn man sie als eine universelle Länge einführt. Denn dann bedeutet sie wieder eine Grenze für die Anwendung anschaulicher Begriffe: der Begriff einer Länge kann nur für Entfernungen, die groß sind gegen die universelle Länge, ohne Einschränkung angewendet werden. Eine ähnliche physikalische Deutung einer universellen Masse dagegen ist nicht in einfacher Weise möglich. Denn größere und kleinere Massen sind der Messung mit jeder Genauigkeit zugänglich. Wir wollen daher die neue Konstante als Länge einführen und ihr den Wert $r_0 = \frac{e^2}{m c^2} = 2,81 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$ geben. Diese letztere Festsetzung ist ja offenbar innerhalb gewisser Grenzen willkürlich, ebenso wie man willkürlich als universelle Konstante der Wirkung \hbar oder h einführen kann. Erst die fertige Theorie lehrt, welches die zweck-

mäßigste Festsetzung ist, und es ist freilich nicht wahrscheinlich, daß sich gerade der Wert r_0 als der zweckmäßigste erweisen wird; doch hat er, wie die weiteren Überlegungen zeigen werden, jedenfalls die richtige Größenordnung. Die Festsetzung über r_0 soll auch *nicht* bedeuten, daß die universelle Länge mit der Frage nach der Elektronenladung in unmittelbarem Zusammenhange stünde.

Es soll nun im folgenden auseinandergesetzt werden, daß — wie wohl schon verschiedentlich ausgesprochen wurde — die Widersprüche, die bisher in der Quantenelektrodynamik, der Theorie des β -Zerfalls und der Kernkräfte allenthalben auftraten, verschwinden, wenn man auf die Einschränkungen achtet, die durch die universelle Länge r_0 vorgeschrieben werden; daß ferner die Länge r_0 in der Theorie der Elementarteilchen eine entscheidende Rolle spielen muß, und daß die Einschränkungen der Messungsmöglichkeiten, die durch r_0 bedingt sind, vielleicht durch die Existenz der Explosionen einfach verständlich gemacht werden können.

III. Die Divergenzen

Wendet man die Vorschriften der Quantentheorie auf eine relativistisch invariante Wellentheorie an, in der auch Wechselwirkungen der Wellen (d. h. nichtlineare Glieder in der Wellengleichung) vorkommen, so erhält man, wie vielfach bemerkt worden ist, divergente Resultate. Es liegt dies daran, daß die relativistische Invarianz eine „Nahewirkungstheorie“ fordert, in der die Wechselwirkung dadurch bedingt ist, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Welle an einem Punkte durch die Amplitude einer anderen Welle an diesem Punkt bestimmt wird. Wegen der unendlich vielen Freiheitsgrade des Kontinuums, d. h. wegen der Möglichkeit von Wellen beliebig kleiner Wellenlänge werden aber die Eigenwerte einer Wellenamplitude an einem bestimmten Punkte unendlich. Dieser Widerspruch — der ja viel Ähnlichkeit mit dem Widerspruch im Rayleigh-Jeansschen Gesetz hat — bedeutet nun offenbar nicht eigentlich, daß die relativistische Wellentheorie oder die Quantentheorie falsch und zu verbessern wären, sondern weist darauf hin, daß beim Zusammenfügen der Quantentheorie und der relativistischen Wellentheorie auf eine universelle Konstante von der Dimension einer Länge Rücksicht genommen werden muß. In der Tat haben sich viele Autoren damit geholfen, daß sie die divergenten Integrale bei einer Länge von der Größenordnung r_0 (oder bei den entsprechenden Impulsen) künstlich konvergent machten oder abbrachen, womit sich vernünftige Ergebnisse erzielen ließen. Aber dieses Abbrechen kann im allgemeinen nicht in relativistisch invarianter Weise durchgeführt

werden und ist natürlich nur als sehr vorläufiger Notbehelf zu betrachten. Denn in einer endgültigen Theorie müßten statt dessen die qualitativ neuen physikalischen Phänomene, die bei Längen der Ordnung r_0 auftreten (und die selbstverständlich der relativistischen Invarianzforderung genügen) richtig berücksichtigt werden, was von selbst zur Konvergenz der Integrale führen würde.

Eine Sonderstellung nimmt in dieser Betrachtung die Frage nach der Selbstenergie des Elektrons ein, die ja schon in der klassischen Theorie als Beweis für den endlichen Elektronenradius angesehen wurde. Diese bekannte klassische Begründung für den Radius r_0 kann zweifellos nicht in die Quantentheorie übernommen werden. Denn da die Ladung des Elektrons kleiner ist als die dimensionsmäßig entsprechende Größe $\sqrt{\hbar c}$, entziehen die durch die Quantentheorie bedingten unanschaulichen Züge in der Beschreibung des Elektronenfeldes der genannten klassischen Überlegung den Boden¹⁾. Man hätte also vielleicht hoffen können, daß eine Quantentheorie des Elektrons und seines umgebenden Feldes existiert, in der keinerlei Selbstenergie auftritt, das Elektron also keine Ruhmasse besitzt. Eine solche Theorie, die gewissermaßen durch den Grenzübergang $r_0 \rightarrow \infty$ aus der richtigen Theorie hervorgeht, scheint aber ebenso sinnlos wie der früher besprochene Grenzübergang $\hbar \rightarrow \infty$ in der Quantentheorie. Sobald aber eine endliche Ruhmasse des Elektrons sich aus einer Theorie ergeben soll, so muß diese Theorie außer \hbar und c noch eine universelle Länge r_0 , also Elemente enthalten, die mit Elektrodynamik und Quantentheorie nichts zu tun haben. Es scheint aus diesem Grunde unwahrscheinlich, daß eine Theorie der Sommerfeldschen Feinstrukturkonstante $e^2/\hbar c$ gefunden werden kann, bevor die durch r_0 bedingten neuen Züge der Naturbeschreibung, die ja zunächst mit der Frage nach den Elektronenladung gar nicht zusammenhängen, klargestellt sind.

Bei dieser Gelegenheit kann vielleicht das Problem der Gravitationskräfte kurz gestreift werden, von denen sonst in dieser Abhandlung nicht die Rede ist. Man kann die gegenseitige Schwere zweier Lichtquanten vergleichen mit der oben besprochenen elektrischen Wechselwirkung zweier Elektronen und nach der Gravitationsselfenergie der Lichtquanten fragen²⁾. Die Tatsache, daß die Lichtquanten keine Ruhmasse besitzen, legt hier zunächst den Gedanken nahe, daß in diesem Problem vielleicht r_0 keine Rolle spielen könnte. Es stellt sich jedoch heraus, daß — im Gegensatz

1) Vgl. N. Bohr u. L. Rosenfeld, Dansk Vid. Selsk. math. phys. Medd. 12. S. 8. 1933.

2) Vgl. L. Rosenfeld, Ztschr. f. Phys. 65. S. 589. 1930.

zum elektrischen Analogon — die Gravitationskonstante γ zusammen mit \hbar und c selbst eine Länge auszeichnet: $l = \sqrt{\frac{\hbar\gamma}{c^3}} = 4 \cdot 10^{-33}$ cm.

Der Umstand, daß diese Länge wesentlich kleiner ist als r_0 , gibt uns das Recht, von den durch die Gravitation bedingten unanschaulichen Zügen der Naturbeschreibung zunächst abzusehen, da sie — wenigstens in der Atomphysik — völlig untergehen in den viel größeren unanschaulichen Zügen, die von der universellen Konstanten r_0 herrühren. Es dürfte aus diesen Gründen wohl kaum möglich sein, die elektrischen und die Gravitationserscheinungen in die übrige Physik einzuordnen, bevor die mit der Länge r_0 zusammenhängenden Probleme gelöst sind.

Die Diskussion der mit r_0 verbundenen Fragen scheint also die vordringlichste Aufgabe. Man wird zu ihrer Behandlung in erster Linie die Erscheinungen der Kernphysik und der Höhenstrahlung zu studieren haben, bei denen von den elektrischen und den Gravitationswechselwirkungen in erster Näherung abgesehen werden kann.

In diesem Gebiet der Physik ist es vor allem die Theorie des β -Zerfalls, in der sich die genannte Divergenzschwierigkeit bei der Quantelung der Wellenfelder äußert. Legt man insbesondere die Fermische Theorie des β -Zerfalls zugrunde, so führt die konsequente Anwendung der Quantentheorie zu Divergenzen von so hohem Grad, daß die Resultate nicht nur quantitativ sondern auch qualitativ von der Art abhängen, wie die divergenten Integrale künstlich in konvergente umgewandelt werden. So haben z. B. die Berechnungen von v. Weizsäcker¹⁾, Fierz²⁾ und anderen gezeigt, daß die Kräfte zwischen den Elementarteilchen, die sich aus der Theorie des β -Zerfalls ergeben, ganz von der Art des „Abschneidens“ bei kleinen Wellenlängen abhängen. Dieser Umstand hat verschiedene Forscher veranlaßt, die qualitativen Konsequenzen der Fermischen Theorie, die in der Möglichkeit der Explosionen sich äußern, anzuzweifeln, da ja durch ein geeignetes Abschneiden bei hinreichend langen Wellen erreicht werden kann, daß die genannten Konsequenzen nicht eintreten³⁾. Eine solche Schlußweise scheint mir jedoch auf einem Mißverständnis zu beruhen. Denn die Berechtigung zum Abschneiden kann doch umgekehrt nur aus den qualitativ neuen Erscheinungen entnommen werden, die bei den kritischen Wellen-

1) C. F. v. Weizsäcker, Ztschr. f. Phys. 102. S. 572. 1936.

2) M. Fierz, Ztschr. f. Phys. 104. S. 553. 1937.

3) G. Nordheim, L. W. Nordheim, J. R. Oppenheimer u. R. Serber, Phys. Rev. 51. S. 1037. 1937.

längen eintreten. Wenn diese qualitativ neuen Erscheinungen gestrichen werden, verliert auch die Abschneidenvorschrift jeden physikalischen Sinn.

Ersetzt man die Fermische Theorie des β -Zerfalls durch eine andere, in welcher der beim β -Zerfall sich abspielende Prozeß aus zwei elementaren Übergängen zusammengesetzt wird, wie dies Yukawa u. Wentzel (a. a. O.) versucht haben, so treten Divergenzen von geringerem Grad als bei Fermi auf. Die Theorie des β -Zerfalls erhält dann Ähnlichkeit mit der gewöhnlichen Strahlungstheorie, wobei an die Stelle des Lichtquants ein geladenes Teilchen mit Bosestatistik und einer Masse der Größenordnung \hbar/cr_0 tritt. Dieses Teilchen kann dann vielleicht mit den von Neddermeyer und Anderson (a. a. O.) vermuteten instabilen Teilchen identifiziert werden. Die Frage, ob in dieser Theorie bei den in der Höhenstrahlung vorkommenden Energien Explosionen zu erwarten sind, hängt davon ab, ob die der Sommerfeldschen Feinstrukturkonstante entsprechende Größe¹⁾ $g^2/\hbar c$ bei der Berechnung der Wirkungsquerschnitte als klein gegen Eins betrachtet werden kann. Ihr Wert liegt nun je nach der Masse der Yukawaschen Teilchen etwa zwischen $1/10$ und 1. Die Konsequenzen dieser Theorie für die Frage der Mehrfachprozesse sind daher einstweilen nicht zu übersehen. Im Grenzfall $\frac{g^2}{\hbar c} \ll 1$ werden die Mehrfachprozesse unwahrscheinlich; dies hat zur Folge, daß die Theorie zwar weitgehende Ähnlichkeit mit der Strahlungstheorie erhält, dafür aber die Berechtigung zu der auch in ihr notwendigen „Abschneidenvorschrift“ aus anderen in der Theorie nicht enthaltenen und unbekannten Phänomenen holen muß. Für Werte $\frac{g^2}{\hbar c} \sim 1$ dagegen führt auch diese Theorie zur Möglichkeit der Explosionen. Sie verliert jedoch dabei wohl die Ähnlichkeit zur Strahlungstheorie, da dann eine Entwicklung nach $g^2/\hbar c$ sinnlos werden dürfte²⁾. Auf jeden Fall handelt es sich also hier — ebenso wie in der Fermischen Theorie — wohl nur um ein korrespondenzmäßiges Analogon zu einer endgültigen Theorie, in der die Länge r_0 an wesentlicher

1) H. Yukawa u. S. Sakata, a. a. O., S. 1090.

2) Wenn man die Ergebnisse von B. Kockel, Ztschr. f. Phys. 107. S. 153. 1937 auf die Yukawa-Wentzelsche Theorie übertragen und verallgemeinern darf, so wären schon bei einem Wert $\frac{g^2}{\hbar c} = \frac{1}{10}$ die Mehrfachprozesse von etwa 10^3 eV ab die Regel. Schon für $\frac{g^2}{\hbar c} = \frac{1}{10}$ ist daher die Konvergenz einer Entwicklung nach Potenzen von $g^2/\hbar c$ sehr fraglich.

Stelle vorkommen muß. Wie fruchtbar andererseits solch ein korrespondenzmäßiges Analogon sein kann — selbst in einem Gebiet, in dem die unanschaulichen Züge bereits eine wesentliche Rolle spielen —, zeigt in der Vergangenheit etwa das Beispiel der Uhlenbeck-Goudsmitschen Theorie des Spins aufs deutlichste.

IV. Die Theorie der Elementarteilchen

Daß die bisherigen Theorien des β -Zerfalls nur den Charakter eines korrespondenzmäßigen Analogons haben können, scheint insbesondere daraus hervorzugehen, daß in ihnen die Massen der Elementarteilchen als eigene universelle Konstanten vorkommen. In der endgültigen Theorie müßten diese vielen verschiedenen Ruhmassen von Neutron, Proton, Elektron, Neutrino und den neuen labilen Teilchen sich in ähnlicher Weise aus der Konstante r_0 ergeben, wie etwa die Terme des Wasserstoffatoms aus der Rydbergkonstante. Nun wird es freilich große Bereiche der Physik geben, in denen die Massen der Elementarteilchen einfach als feste Parameter betrachtet werden können und in denen die Theorie dieser Massen auf später aufgeschoben werden kann; und zwar wird dies überall dort der Fall sein, wo es sich um Energieumsetzungen handelt, die im Schwerpunktsystem klein gegen die kritische Energie hc/r_0 sind. In dieses Gebiet gehört nicht nur die ganze Physik der Atomhülle, sondern auch die gewöhnliche Kernphysik und die Theorie des β -Zerfalls. Erst wenn man die Theorie des β -Zerfalls zu verknüpfen sucht mit der Theorie der Kernkräfte, oder wenn man sie anwenden will auf Probleme der Höhenstrahlung, braucht man Aussagen über Prozesse mit großer Energieumsetzung. Bei solchen Aussagen wird man ein Eingehen auf die Theorie der Elementarteilchen nicht mehr vermeiden können. Man muß also schließen, daß alle Versuche, die β -Zerfallstheorie mit den Kernkräften, mit dem magnetischen Moment der Elementarteilchen und mit Prozessen der Höhenstrahlung zu verknüpfen, nur sehr vorläufigen Charakter haben können, solange in ihnen die Massen der Elementarteilchen als unabhängige Konstanten erscheinen. Denn wenn Prozesse diskutiert werden, bei denen Teilchen einer Ruhmasse der Ordnung hc/r_0 entstehen, wird notwendig auf die bei der Länge r_0 eintretenden qualitativ neuen Erscheinungen geachtet werden müssen. Diese Erscheinungen müssen einerseits die Elementarmassen festlegen und andererseits den Grund für die Beseitigung der in Kap. III besprochenen Divergenzen abgeben.

V. Die durch die universelle Länge r_0 bedingten neuen Erscheinungen

Welches sind nun die bei Entfernungen oder Wellenlängen der Größenordnung r_0 auftretenden neuen Erscheinungen? Solange es sich nur um die Bewegung einer einzigen Korpuskel handelt, kann wegen der relativistischen Invarianzforderungen die Konstante r_0 sich nur äußern im Auftreten einer Ruhmasse. Ob dieses einzige Teilchen eine Energie groß oder klein gegen die kritische Energie hc/r_0 hat, ist natürlich völlig gleichgültig, da die Energie vom Bezugssystem des Beobachters abhängt.

Wenn jedoch zwei Teilchen in Wechselwirkung treten, so wird es für das weitere physikalische Geschehen wesentlich sein, ob die kinetische Energie der Teilchen im Schwerpunktsystem bei ihrem Zusammentreffen groß oder klein gegen hc/r_0 ist. Im Falle kleiner Energien kann, das zeigen die Erfahrungen der Kernphysik, das Verhalten der Teilchen so aufgefaßt werden, als wirke zwischen ihnen eine Kraft, die nur auf Abständen der Ordnung r_0 (im Schwerpunktsystem) merkbare Werte annimmt. Diese Wechselwirkungsenergien der Größenordnung hc/r_0 und der Reichweite r_0 sind sozusagen das erste charakteristische Merkmal der Konstanten r_0 . Es erscheint daher auch fraglich, inwieweit es zweckmäßig ist, diese Kräfte als abgeleitet aus den β -Zerfallskräften zu betrachten. In Wirklichkeit bilden wohl die Kernkräfte und die β -Zerfallskräfte eine Einheit, und man wird kaum von primären und abgeleiteten Wirkungen sprechen können. Aus ähnlichen Gründen wird man wohl auch annehmen dürfen, daß Kräfte der ungefähren Reichweite r_0 zwischen allen Arten von Elementarteilchen wirksam sind; eine Ausnahme bilden höchstens die Partikeln, deren Ruhmasse sehr viel kleiner als hc/r_0 ist (Elektronen, Neutrinos, Lichtquanten); bei denen werden vielleicht auch die „Kernkräfte“ besonders schwach sein.

Sehr viel weniger als über die Wechselwirkung der Teilchen kleiner kinetischer Energie ist bekannt über die Wechselwirkung zweier Teilchen, die beim Zusammenstoß im Schwerpunktsystem eine kinetische Energie besitzen, die groß gegen hc/r_0 ist. Offenbar müssen die Prozesse, die sich hier abspielen, eng mit den unanschaulichen Zügen zusammenhängen, die durch die Konstante r_0 in die Physik hereingebracht werden; ähnlich, wie etwa das Verhalten eines Elektrons z. B. im Normalzustand des Wasserstoffatoms die charakteristischen unanschaulichen Züge der Quantentheorie besonders deutlich zeigt.

Nun wird man freilich nicht erwarten, daß man alle Möglichkeiten für die Äußerung der von r_0 stammenden unanschaulichen Züge beim Zusammenstoß energiereicher Teilchen zu überschauen vermag.

Aber die eine Möglichkeit, die durch die Fermische Theorie nahegelegt wird, soll noch ausführlich besprochen werden.

Es kann angenommen werden, daß beim Zusammenstoß zweier Teilchen, deren Energie im Schwerpunktsystem groß gegen $\hbar c/r_0$ ist, diese Energie im allgemeinen in einem Akt in viele Elementarteilchen aufgeteilt wird. Diese Annahme der Explosionen ergibt sich als Folgerung aus der Fermischen Theorie des β -Zerfalls. Aber ganz unabhängig von dieser Theorie ist sie eine logische Möglichkeit, die allen aus Relativitätstheorie und Quantentheorie stammenden Invarianzforderungen genügt.

Die Entstehung von neuen Elementarteilchen beim Zusammenstoß zweier energiereicher Partikel wird ja schon durch die Analogie zur Elektrodynamik nahegelegt: Die Wechselwirkung energiearmer Elektronen wird durch die Coulombsche Kraft bestimmt, wie dies in den Theorien der Bremsung und Ionisation ausführlich dargestellt wird. Bei der Ablenkung sehr energiereicher Elektronen dagegen spielt nach Bethe und Heitler die Strahlung die Hauptrolle. Man kann dies so auffassen: Bei der Ablenkung des nahezu mit Lichtgeschwindigkeit bewegten Elektrons kann sein elektrisches Feld wegen der Retardierung nicht ohne weiteres folgen, ein Teil dieses Feldes verläßt als Lichtquant den Ort, wo die Ablenkung stattgefunden hat. Dabei kann, wie die Theorie von Bethe und Heitler zeigt, das Lichtquant häufig einen erheblichen Teil der Energie des abgelenkten Teilchens mitnehmen. In ähnlicher Weise kann angenommen werden, daß beim Zusammenstoß zweier Elementarteilchen, die sich mit sehr großer Energie auf Abstände der Ordnung r_0 nähern, eine Mitführung des Kernfeldes bei der Ablenkung nicht ohne weiteres möglich ist, daß also ein Teil des Feldes in Form von Elementarteilchen, die dann wieder einen großen Teil der Gesamtenergie mitnehmen können, den Ort des Zusammenstoßes verläßt.

Diese Analogie lehrt auch, daß — wenn die Explosionen überhaupt stattfinden — erwartet werden muß, daß Teilchen *aller* Art in den Explosionen entstehen können. Diese Annahme wird zwar durch die Fermische Theorie nicht nahegelegt, da in ihr z. B. die neu entdeckten labilen Teilchen nicht vorkommen; sie scheint mir jedoch eine natürliche Konsequenz aus den physikalischen Grundlagen der Hypothese der Explosionen. Insbesondere werden also bei einer Explosion häufig Neddermeyer-Andersonsche Teilchen und Protonen und Neutronen entstehen.

Fragt man nach der experimentellen Prüfung dieser Hypothese der Explosionen, so muß man nach Merkmalen suchen, die gestatten, die Explosionen sicher von den Kaskaden zu unterscheiden. Ein

wichtiges Merkmal besteht zunächst darin, daß die Explosion sehr häufig mit einer Kernverdampfung gekoppelt sein wird¹⁾. Denn beim Zusammenstoß eines sehr energiereichen Teilchens mit einem ruhenden Elektron wird die im Schwerpunktsystem verfügbare Energie stets viel kleiner, als wenn das gleiche Teilchen mit einer ruhenden schweren Partikel zusammenstößt. Beim Zusammenstoß des energiereichen Teilchens mit einem Elektron wird daher die Energie im Schwerpunktsystem im allgemeinen nicht zur Bildung einer größeren Explosion ausreichen, wohl aber beim Zusammenstoß mit einem schweren Teilchen. Da diese meist in Kernen gebunden sind, wird nach der Explosion wahrscheinlich eine Verdampfung des durch die Explosion erwärmten Kerns stattfinden. Als weiteres Merkmal einer Explosion kann gelten, daß viele dabei entstehende Teilchen (wegen ihrer größeren Ruhmasse) keine Kaskaden mehr bilden können. Schließlich bleibt das wichtigste Merkmal der Explosion ihr Auftreten in einer sehr dünnen Schicht. Einige Wilsonaufnahmen von Fussell²⁾ stellen mit großer Wahrscheinlichkeit kleinere Explosionen dar. Auch zeigt eine eingehende Analyse der Experimente über Hoffmannsche Stöße durch Euler³⁾, daß in diesen Stößen wahrscheinlich Explosionen eine erhebliche Rolle spielen. Doch müssen hier weitere Experimente abgewartet werden.

Wenn die Explosionen tatsächlich existieren und die für die Konstante r_0 eigentlich charakteristischen Prozesse darstellen, so vermitteln sie vielleicht ein erstes, noch unklares Verständnis der unanschaulichen Züge, die mit der Konstanten r_0 verbunden sind⁴⁾. Diese sollten sich ja wohl zunächst darin äußern, daß die Messung einer Länge mit einer den Wert r_0 unterschreitenden Genauigkeit zu Schwierigkeiten führt. In der Quantentheorie war es die Existenz der Materiewellen oder richtiger das Nebeneinander von Wellen- und korpuskularen Eigenschaften, das dafür sorgte, daß die durch die Unbestimmtheitsrelationen gesetzten Grenzen nicht überschritten werden. In ähnlicher Weise würden die Explosionen dafür sorgen können, daß Ortsmessungen mit einer r_0 unterschreitenden Genauigkeit unmöglich sind. Denkt man z. B. an die Ortsmessung durch ein γ -Strahlmikroskop, so müßten zur Erreichung der gewünschten

1) Vgl. hierzu auch W. Heisenberg, Ber. d. Sächs. Ak. d. Wiss. 89. S. 369. 1938. Insbesondere § 6.

2) L. Fussell, Phys. Rev. 51. S. 1005. 1937. Für die Übersendung einiger solcher Aufnahmen bin ich Herrn Fussell zu großem Dank verpflichtet.

3) H. Euler, im Erscheinen.

4) Über diesen Zusammenhang verdanke ich Herrn N. Bohr viele lehrreiche Diskussionen.

Genauigkeit γ -Strahlen einer Wellenlänge kleiner als r_0 , also Lichtquanten einer Energie größer als $\hbar c/r_0$ verwendet werden. Diese Lichtquanten würden aber an dem zu beobachtenden Gegenstand, auch wenn er eine hinreichend große Masse besitzt — er kann sich dabei in Ruhe oder in Bewegung befinden — im allgemeinen nicht gestreut werden, sondern Explosionen bilden, bei denen die einzelnen entstehenden Teilchen eine Wellenlänge der Größenordnung r_0 besitzen. Eine Abbildung des Gegenstandes mit einer r_0 unterschreitenden Genauigkeit kann dann nicht zustande kommen.

In den letzten Jahren sind zwei verschiedene Versuche unternommen worden, eine universelle Länge r_0 in die Grundlagen des Formalismus der Atomphysik so einzubauen, daß die Divergenzschwierigkeiten der bisherigen Theorien vermieden werden. In mehreren Arbeiten haben Born und Infeld¹⁾ versucht, die Maxwellsche Theorie im Gebiet kleiner Wellenlängen so abzuändern, daß die Selbstenergie des Elektrons einen endlichen Wert annimmt. Diese Untersuchungen stellen zwar in gewissem Sinne die genaue Erfüllung des Programms der Lorentzschen Elektronentheorie dar, da sie die endliche Ruhmasse des Elektrons in einer relativistisch invarianten und konsequenten Weise berücksichtigen. Sie haben sich jedoch bisher nicht zu einer Quantentheorie des elektromagnetischen Feldes erweitern lassen. Auch nehmen sie wohl zu wenig Rücksicht auf den Umstand, daß die bei der Länge r_0 auftretenden neuen Erscheinungen nicht in der Elektrodynamik, sondern in der Kernphysik ihre Wurzel zu haben scheinen. Ein ganz anderer Versuch zur Beseitigung der Divergenzen ist von March²⁾ unternommen worden, der eine Abänderung der Geometrie bei kleinen Längen vorschlägt. Nun entspricht zwar eine solche Abänderung der Geometrie der Vermutung, daß unsere anschaulichen Begriffe nur bis zu Längen der Ordnung r_0 anwendbar sind. Aber es ist die Frage, ob nicht in einem Formalismus, wie dem Marchschen, immer noch zu viele Begriffe der bisherigen Physik unbedenklich verwendet werden; auch ist der Anschluß der Marchschen Vorstellungen an die Erfahrungen der Kernphysik und der Höhenstrahlung bisher nicht erreicht worden.

Wenn man an die umfassenden Änderungen denkt, welche die formale Darstellung der Naturgesetze beim Verständnis der Konstanten c und \hbar erfahren hat, so wird man damit rechnen, daß auch

1) M. Born, Proc. Roy. Soc. (A) **143**, S. 410. 1933; M. Born u. L. Infeld, ebenda **144**, S. 425. 1934; **147**, S. 522. 1934; **150**, S. 141. 1935.

2) A. March, Ztschr. f. Phys. **104**, S. 93 u. 161. 1936; **105**, S. 620. 1937; **106**, S. 49. 1937; **108**, S. 128. 1937.

die Länge r_0 zu völlig neuen Begriffsbildungen zwingt, die weder in der Quantentheorie noch in der Relativitätstheorie ein Analogon besitzen. Insbesondere ist es denkbar, daß es auch hier eine mit Hilfe der Konstanten r_0 formulierbare Invarianzforderung gibt, der alle Naturgesetze zu genügen haben. Vielleicht wird man sich bei dem Versuch, diesen neuen Begriffsbildungen nachzuspüren, zunächst wieder mit Vorteil der Tatsache erinnern, daß es sich in der theoretischen Physik stets nur um die mathematische Verknüpfung beobachtbarer Größen handeln kann; daß uns also einstweilen nur die Aufgabe gestellt ist, Rechenregeln zu finden, durch die wir die Wirkungsquerschnitte der Höhenstrahlungsprozesse teils untereinander, teils mit anderen einfachen Beobachtungsdaten verknüpfen können. Aber zur erfolgreichen Durchführung eines solchen Programms wäre wohl auch eine erhebliche Erweiterung des bisherigen Beobachtungsmaterials die notwendige Voraussetzung.

Leipzig O 27, Bozener Weg 14.

(Eingegangen 13. Januar 1938)

**Die wahrscheinlichsten Werte für das Elektron
und damit verknüpfte Konstanten für 1938**

Von Robert A. Millikan

Ich könnte kaum einen angemesseneren Beitrag zu einem Band der Annalen zur Feier des 80. Geburtstags von Planck geben, als die Diskussion der besten gegenwärtigen Werte für die Konstante, die er vor 38 Jahren entdeckte; eine Entdeckung, mit der er die bedeutungsvollste Entwicklung der Physik seit den Tagen Newtons einleitete, die Quantentheorie. Da jedoch die genaueste und zuverlässigste Annäherung an die Plancksche Größe über den Wert für das Elektron erzielt wird, wählte ich die obige Überschrift, die die gleiche ist, die ich in einem Artikel in der Physical Review 1930¹⁾ verwendete.

Damals kam ich zu dem Ergebnis, daß im Jahre 1930 die wahrscheinlichsten Werte der Ladung des Elektrons e , der Avogadro-schen Zahl N und des Planckschen Wirkungsquantums h die gleichen waren, die ich 1917 erhalten hatte, abgesehen von Korrekturen, die sich lediglich aus neuen Bestimmungen der Lichtgeschwindigkeit und des Wertes des Ohm ergaben. Prof. Michelson, der mir 1917 versichert hatte, daß der Wert für die Lichtgeschwindigkeit bis auf 0,01% zuverlässig sei, verringerte zwischen 1917 und 1930 den allgemein angenommenen Wert um 0,04%, während der angenommene Wert des Ohm in der gleichen Zeit eine Änderung von 0,05% erfuhr.

Allein die Anwendung dieser Änderungen zusammen mit neuen besseren Werten für e/m auf meine Beobachtungen und Berechnungen von 1917 änderten e , N und h von den 1917 veröffentlichten Werten nämlich:

$$\begin{aligned} e &= 4,774 \pm ,005 \cdot 10^{-10} \\ h &= 6,547 \pm ,006 \cdot 10^{-27} \\ N &= 6,062 \pm ,006 \cdot 10^{23} \end{aligned}$$

zu den Werten, die ich 1930 veröffentlichte:

$$\begin{aligned} e &= 4,770 \pm ,005 \cdot 10^{-10} \\ h &= 6,547 \pm ,006 \cdot 10^{-27} \\ N &= 6,064 \pm ,006 \cdot 10^{23}. \end{aligned}$$

1) Robert A. Millikan, Phys. Rev. 35. S. 1231. 1930.

Man bemerke, daß der geschätzte Wert für h , der durch meine Methode erhalten wurde, sich überhaupt nicht änderte, während die geringen Änderungen von e und N wohl innerhalb der Grenzen der Beobachtungsgenauigkeit liegen.

Das Verfahren, das ich zur Bestimmung dieser Werte benutzte, war 1917 und 1930 dasselbe und tatsächlich die Methode, die von fast allen benutzt wurde, die diese Konstanten zu bestimmen versuchten. Die Werte für e und N beruhen in einfacher Weise auf den Öltropfenmessungen für e , da die Faradaysche Konstante $Ne = 9648,9$ abs. EME., aus der N nach der Berechnung von e bestimmt wird, sicherlich keinen Fehler enthält, der dem vergleichbar wäre, mit dem e behaftet ist. Der Wert von h wurde dann durch Einführung der gemessenen Werte von e und e/m in den Bohrschen Ausdruck für die Rydbergsche Konstante erhalten. Es ist nämlich:

$$(1) \quad R_{\infty} = \frac{2\pi^2 e^4 m_0}{h^3} = \frac{2\pi^2 e^5}{h^3 \frac{e}{m_0}}.$$

Dies gab nach Einsetzen der besten Werte für e und e/m_0 , die in 1930 verfügbar waren:

$$h = \left[\frac{2\pi^2 (4,770 \cdot 10^{-10})^5}{100737,42 \cdot (2,99796 \cdot 10^{10})^3 \cdot 1,761 \cdot 10^7} \right]^{1/3} = 6,541 \cdot 10^{-27} \text{ Erg} \cdot \text{sec}.$$

Die wesentlichen Gründe nicht nur für mein eigenes Vertrauen im Jahre 1930, sondern das der Physiker allgemein in die wesentliche Richtigkeit des obigen Wertes von h entsprangen aus der Tatsache, daß der h -Wert, der indirekt aus der Öltröpfchenbestimmung von e und dessen Einsetzen in die Rydbergsche Konstante erhalten wurde, gut mit den Werten von h , richtiger h/e übereinstimmte, die durch 5 verschiedene unabhängige Methoden geliefert wurden, von denen keine irgendwie Gl. (1) benutzte. Keine der Methoden hatte jedoch die Genauigkeit, die offensichtlich mit (1) zu erzielen ist.

Diese Verfahren waren die folgenden:

1. Die photoelektrische Methode lieferte in meiner Hand¹⁾ mit Natrium, das weitaus die längste Linie hat und die am genauesten bestimmbare Steigung ergibt, die bis heute erreicht wurde,

$$\frac{h}{e} = 4,124 \cdot 10^{-15} \text{ Volt/}\Delta\text{Frequenz},$$

woraus in Verbindung mit meinem e folgt:

$$h = 6,56 \pm 0,03 \cdot 10^{-27}.$$

1) Robert A. Millikan, Phys. Rev. 7. S. 373. 1916.

2. Die Methode der Ionisationspotentiale, die lediglich $h\nu = eV$ benötigt, lieferte in der Hand von Lawrence¹⁾ unter Benutzung meines Wertes für e : $h = 6,56 \pm 0,015 \cdot 10^{-27}$.

3. Die obere Grenzfrequenz der kontinuierlichen Röntgenstrahlung, die entsprechend unsren jetzigen Arbeitsverfahren wiederum lediglich $h\nu = eV$ voraussetzt, lieferte in der Hand von Duane und Mitarbeitern²⁾ unter Heranziehung meines e -Wertes $h = 6,555 \cdot 10^{-27}$.

4. Die Methode des Wienschen Verschiebungsgesetzes geht von $c_2 = \frac{hc}{k}$ aus. Da k aus e , dem es proportional ist, bestimmbar ist, liefert dies $h = 6,548 \pm 0,015$, wenn die Fehlerabschätzung von Birge³⁾ zugrunde gelegt wird, d. h. für $c_2 = 1,432 \pm ,003$.

5. Die Methode des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes geht von $\frac{h}{k^{1/2}} \sim \frac{1}{\sigma^{1/2}}$ aus. Wenn auch die Schwankung in den experimentellen Werten von σ groß ist, so ist doch der Fehler in $\frac{h}{k^{1/2}}$ oder $\frac{h}{e^{1/2}}$ nur ein Drittel dessen in σ . Birge schätzte, daß dieses Verfahren (in Verbindung mit meinem e -Wert)

$$h = 6,539 \pm 0,01 \cdot 10^{-27}$$

ergibt.

Die nahe Übereinstimmung aller dieser Werte mit dem, der sich aus Gl. (1) durch Einsetzen des e -Werts aus der Öltropfenmethode ergibt und der ohne enge Beziehung zu dem gewählten Werte von e/m ist, da selbst ein Fehler von 0,1% in e/m h nur im Ausmaße von 0,03% beeinflusst, ließ es 1930 notwendig erscheinen, den wirklichen Wert von e nahe bei $4,77 \cdot 10^{-10}$ anzunehmen, welche Unsicherheit auch meiner e -Messung anhaften mochte.

Als es indes seit etwa 1928 möglich erschien, Röntgenwellenlängen zu vergleichen, die im gleichen Spektralbereich mit Strichgittern und Kristallen bestimmt waren, hoffte und erwartete ich, daß diese spektroskopische Technik zu wesentlich genaueren Bestimmungen von N und e führen würde, als dies mit der Öltröpfchenmethode möglich war. Als sie aber das erstemal von Bäcklin⁴⁾

1) F. O. Lawrence, Phys. Rev. 28. S. 947. 1926.

2) W. Duane u. Mitarb., Phys. Rev. 10. S. 624. 1917; Proc. Nat. Akad. Sci. 7. S. 237. 1921.

3) R. Birge, Rev. of mod. Phys. 1. S. 1. 1929.

4) E. Bäcklin, Uppsala Univ. Thesis 1928. Ztschr. f. Phys. 93. S. 450. 1937, erhält schließlich $e = 4,805 \pm ,004$.

und Bearden¹⁾ durchgeführt wurde und zu e -Werten nahe bei $4,805 \cdot 10^{-10}$ führte, hatte ich, wie auch Bearden, den Eindruck, daß die vorhandene Übereinstimmung von 6 verschiedenen Verfahren zur Bestimmung von h darauf hinwies, daß ein verborgener Fehler in der Bestimmung von N und e aus Gittermessungen enthalten sein mußte, der wahrscheinlich der Tatsache zuzuschreiben sei, daß die benutzten Kristallgitter Mosaikstruktur hatten und nicht wie angenommen, ideale Gitter waren.

Wenn jedoch dieser Ursache überhaupt ein Fehler zuzuschreiben ist, so muß er jetzt sicherlich auf sehr kleine Werte reduziert sein, wie jüngst mit außerordentlicher Sorgfalt von einer Reihe von Beobachtern gezeigt wurde [insbesondere von DuMond und Bollmann²⁾ im Norman-Bridge-Laboratorium]. Diese Autoren haben den Eindruck, um ihre Worte zu zitieren, daß sie „schlüssig und endgültig alle drei Einwände widerlegt haben, die gegen die e -Bestimmung mit Röntgenstrahlen erhoben wurden“. Diese Methode lieferte in ihrer Hand für gepulverte Kristalle, unter Annahme der Richtigkeit von Beardens Bestimmung der Wellenlänge der betreffenden Röntgenstrahlen mit Strichgitter als Endergebnis:

$$e/h = 4,799 \pm ,007 \cdot 10^{-10} \text{ e.s.t.E.}$$

Dies ist etwas kleiner aber ziemlich nahe dem Mittel der Werte von Bäcklin, Bearden und Söderman³⁾, die durch direkten Vergleich von Strichgitter und Einkristall erhalten wurden. Dieser Mittelwert ist $e = 4,805 \pm ,004$. Diese Unsicherheit wurde von den beiden Beobachtern in Upsala ihren Bestimmungen zugeschrieben und wird hier auch für die Arbeit Beardens angenommen.

Die Sorgfalt dieser Arbeit zusammen mit der Einfachheit und Unmittelbarkeit des Verfahrens, würde mich, falls keine andere Arbeit vorläge, dazu führen, den Mittelwert, nämlich $e = 4,805 \pm ,004$ als den wahrscheinlichsten Wert von e für 1938 anzusehen, selbst wenn eine grundlegende Unstimmigkeit zwischen ihm und der Öltröpfchenbestimmung vorläge.

Aber in Wirklichkeit existiert diese spezifische Unstimmigkeit nicht mehr. Die Öltröpfchenmethode war stets in ihrer Genauigkeit beschränkt durch den Wert für die Viskosität der Luft, der in der $3/2$. Potenz auftritt, d. h. ein Fehler von einem halben Prozent in η

1) J. F. Bearden, Phys. Rev. **33**. S. 1088. 1929; ferner Phys. Rev. **37**. S. 1210. 1931. Sein Endergebnis ist $e = 4,8036 \pm ,0005$.

2) DuMond u. V. Bollmann, Phys. Rev. **50**. S. 524. 1936.

3) M. Söderman, Nature **135**. S. 67. 1935; erhält schließlich $e = 4,806 \pm ,004$.

führt zu einem Fehler von $0,75\%$ in e . Ich habe stets Vertrauen in Harringtons Messung von η gesetzt, aber neuere Versuche zeigen, daß ich ihre Genauigkeit um einen ebenso großen Faktor überschätzte wie die Genauigkeit der Bestimmung von c , e/m und e im Jahre 1917 überschätzt wurde; es traten in allen diesen Größen Fehler auf, die 3—5mal größer waren als die damals gemeinhin angenommenen. Ich hatte diese Möglichkeit im Auge, als ich schon vor 9 Jahren neue und verbesserte Zähigkeitsapparate vom Harringtonschen Typ mit rotierendem Zylinder bauen ließ, im Hinblick auf eine spätere Wiederholung seiner Messungen mit vollständig neuer Ausstattung.

Die Messung wurde kürzlich mit großem Geschick und kritischer Einsicht von William V. Houston¹⁾ durchgeführt; er erhielt den Wert

$$\eta = (1,8292 \pm ,0045) \cdot 10^{-4} \text{ cgs-Einheiten.}$$

Dies gibt, auf meine Öltröpfchenmessungen angewendet $e = 4,796 \cdot 10^{-10}$.

Ebenso wurden etwas früher neuere Bestimmungen von η nach dieser Methode von Kellström²⁾ und Bearden³⁾ durchgeführt, die ebenfalls beide den Harringtonschen Wert von 1,8226 zu niedrig finden. Kellström teilt den Wert $\eta_{23^\circ} = 1,8348 \pm ,0027$ mit. Bearden stellt fest, daß sein Ergebnis für η_{23° auf meine Daten angewendet „das e nach der Öltröpfchenmethode in Übereinstimmung mit seinem Gitterwert von e bringt“, nämlich mit $4,8036 \cdot 10^{-10}$. D. h., sein η_{23° ist $1,831 \cdot 10^{-4}$ und stimmt so mit Houstons Wert auf etwa $0,1\%$ überein.

Auf alle Fälle zeigt die Arbeit der 3 Beobachter — Houston, Kellström und Bearden — klar und deutlich, daß die Öltröpfchenmethode, da sie notwendigerweise η enthält, wenigstens gegenwärtig keine größere Genauigkeit als auf $1/300$ beanspruchen kann, da selbst in Houstons Bestimmung von η die geschätzte Unsicherheit $1/400$ ist. Indes, die innere Übereinstimmung der Öltropfenmeßwerte, die bemerkenswerte Unabhängigkeit von „ a “, der Größe des Tropfens, solange $1/pa$ konstant, die vollständige Ausschaltung von Konvektion, Verdampfung und Nichtkugelform, sowie die sorgfältige Beschränkung auf Drucke, für die η als invariant nachgewiesen wurde, gibt den Öltröpfchenwerten den gleichen Grad der Zuverlässigkeit, den sie schon immer hatten. Was jedoch den Wert von e selbst betrifft, so zeigt das Endergebnis dieser ganzen neueren Arbeiten lediglich, daß

1) William V. Houston, Phys. Rev. 52. S. 751. 1937.

2) G. Kellström, Phil. Mag. 23. S. 33. 1937.

3) J. A. Bearden, Phys. Rev. 51. S. 378. 1937.

keine weitere Unstimmigkeit zwischen den Kristallgitter- und Öltröpfchenwerten für e und N besteht, und ferner in einwandfreier Weise, daß 1938 die wahrscheinlichsten Werte für e und N eher den Kristallgitterarbeiten als der Arbeit mit Öltröpfchen zu entnehmen sind.

Um zu sehen, wohin dies führen würde, will ich für den Augenblick als den zuverlässigsten Wert das Mittel der Bestimmungen von Bäcklin, Bearden und Söderman wählen, nämlich:

$$e = 4,805 \cdot 10^{-10} \text{ e.s.t.E.}$$

Wenn ich dann annehme, daß sich der beste h -Wert aus dem Ausdruck für die Rydbergsche Konstante ergibt, wie wir dies stets alle taten, so finden wir jetzt:

$$h = \left[\frac{2\pi^2 \cdot (4,805 \cdot 10^{-10})^5}{109737,42 (2,99774 \cdot 10^{10})^2 (1,759 \cdot 10^9)} \right]^{1/2} = 6,631 \cdot 10^{-27} \text{ Erg} \cdot \text{sec.}$$

Es bleibt noch die Frage zu beantworten, ob sich dieser neue Wert von h mit den Ergebnissen all der direkten h/e -Bestimmungen durch die oben aufgeführten oder auch andere Verfahren deckt.

Der Wert von h/e , der sich aus dem obigen Wert von h ergibt, ist

$$\frac{6,631 \cdot 10^{-27}}{4,805 \cdot 10^{-10}} = 1,380 \cdot 10^{-17}.$$

1. Meine eigene direkte photoelektrische Bestimmung von h/e aus meinen Versuchen mit Natrium¹⁾, die ich 1916 veröffentlichte, gab $\frac{h}{e} = 4,124 \cdot 10^{-15} \text{ Volt/Frequenz}$, das auf die obigen Einheiten durch Division nicht mit 300 sondern mit 299,78, entsprechend dem neuen Wert für die Lichtgeschwindigkeit, reduziert wird und den Wert $\frac{h}{e} = 1,376 \cdot 10^{-17}$ gibt. Dies ist $\frac{1}{300}$ kleiner als 1,380, liegt aber innerhalb meiner Fehlergrenze, die ich stets auf $\frac{1}{2} \%$ bezifferte. So gaben auch meine Messungen an Lithium²⁾

$$\frac{h}{e} = 4,134 \cdot 10^{-15} \text{ Volt/Frequenz},$$

was sich auf $1,379 \cdot 10^{-17}$ reduziert, so daß der photoelektrische Wert nicht erheblich zu klein ausfällt. Es gibt keine andere photoelektrische Bestimmung von h/e , die mir an Genauigkeit mit der an Alkalimetallen vergleichbar erscheint; auf alle Fälle gibt es keine photoelektrischen Bestimmungen, deren Ergebnisse von den obigen um mehr als ihre eigene Fehlergrenze abweichen.

1) Phys. Rev. 7. S. 373. 1916.

2) Phys. Rev. 7. S. 378. 1916.

2. Lawrences Wert für h/e nach der Methode des *Ionisationspotentials* stimmt genau mit meiner photoelektrischen Bestimmung an Natrium überein. Er selbst schätzt seine Genauigkeit auf $1/400$. Er stimmt bis auf $1/300$ mit dem oben gefundenen h/e überein, so daß keine sehr ernste Unstimmigkeit vorliegt, wenn auch sein Wert ebenfalls zu niedrig ist.

3. Der Wert von h/e aus dem Wienschen Verschiebungsgesetz war um $1/600$ geringer als die von Lawrence und mir gefundenen Werte, aber sein Fehler wurde auf etwa $1/400$ geschätzt. Dann unterscheidet er sich jedoch von dem obigen h/e um wesentlich mehr als seinen geschätzten Fehler, der jedoch zu niedrig angesetzt sein mag.

Somit ergeben alle diese Gegenproben nichts, was zu schweren Einwänden gegen die Annahme der neuen Werte von e , N und h Anlaß geben könnte, wenn es auch etwas beunruhigend ist, daß alle direkt bestimmten h/e -Werte zu niedrig ausfallen. Der Wert aus dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz weicht recht beträchtlich nach derselben Seite ab; allerdings ist seine Unsicherheit so groß, daß dieser Tatsache keine erhebliche Bedeutung zuzumessen ist.

Es gibt nun noch zwei Verfahren, das Problem der Bestimmung dieser Konstanten anzugreifen, die meiner Ansicht nach der Schlüssel für die Wahl der wahrscheinlichsten Werte für 1938 sind.

Das erste ist die Bestimmung der oberen Frequenzgrenze des kontinuierlichen Röntgenstrahlspektrums. Sie war kürzlich Gegenstand sehr sorgfältiger Arbeiten von Kirkpatrick und Ross¹⁾, von Schaitberger²⁾ und von Du Mond und Bollman³⁾. Mit der Annahme, daß die Wellenlängen der Röntgenstrahlen mit Strichgittern richtig bestimmt sind, was kaum länger bezweifelt werden kann, ist die Bestimmung der betreffenden Grenze tatsächlich eine direkte Bestimmung von h/e . Die Ergebnisse von Kirkpatrick und Ross, sowie Schaitberger stimmen mit denen von Du Mond und Bollman innerhalb der Grenzen ihrer wahrscheinlichen Ungenauigkeit überein, aber die letzteren Autoren scheinen die Fehlergrenze noch wesentlich eingeschränkt zu haben und finden den Endwert:

$$\frac{h}{e} = 1,3762 \pm 0,0003 \cdot 10^{-17}.$$

Dies ist um $1/280$ weniger als der Wert, der durch das obige Verfahren gefunden wurde und Du Mond hat den Eindruck, daß diese

1) P. Kirkpatrick u. P. A. Ross, Phys. Rev. 45. S. 454. 1934.

2) G. Schaitberger, Ann. d. Phys. [5] 24. S. 84. 1935.

3) Du Mond u. V. Bollman, Phys. Rev. 51. S. 400. 1937.

Divergenz ganz erheblich außerhalb der Grenzen des möglichen Fehlers liegt; er ist geneigt anzunehmen, daß die Erklärung in der Nichtanwendbarkeit der Bohrschen Formel für die Rydbergsche Konstante für dieses Problem zu suchen sei. Bevor wir jedoch die Schlußfolgerungen aus diesem Gedanken ziehen, wird es zweckmäßig sein, das Verfahren zu betrachten, das von Friesen¹⁾ zur Annäherung an die Werte dieser Konstanten gewählt hat. Er geht von der de Broglieschen Gleichung $\lambda = \frac{h}{mv}$ für die Wellenlänge von Elektronenwellen aus, in Abhängigkeit von Masse und Geschwindigkeit des Elektrons. Die Wellenlänge dieser Elektronenwellen wird dann experimentell bestimmt durch Ausmessung der Beugungsbilder von Kathodenstrahlen bekannter Spannung, im Bereich von 17800—25800 Volt, die durch einen Bleiglanzkrystall geschossen werden, dessen Gitterkonstante durch Vergleich mit der von Calcit nach den Messungen von Bäcklin, Bearden und Söderman bestimmt wird. Wenn dann das v in der de Broglieschen Gleichung in Abhängigkeit der angelegten Spannung V und der Elektronenladung e ausgedrückt wird, enthält die Gleichung nur noch h , e/m_0 und e . Dies wird dann mit der Rydbergkonstante nach Bohr kombiniert, was bei einem gewissen angenommenen Wert für e/m_0 die Lösung für h und e ermöglicht. von Friesen wählte $\frac{e}{m_0} = 1,7585 \cdot 10^7$, sehr nahe dem Werte, den ich oben angenommen habe. Als Ergebnis von $32e$ -Bestimmungen erhält er Werte von 4,792—4,802 und den Mittelwert $e = 4,796$ mit einem Fehler, den er auf $0,1\%$ schätzt; damit werden seine Endwerte für h und e :

$$e = 4,796 \pm 0,005 \cdot 10^{-10} \text{ e.s.t.E.},$$

$$h = 6,610 \pm ,0012 \cdot 10^{-27} \text{ Erg. sec.}$$

Das Interessante an diesen Werten ist, daß das h/e , das sich aus ihnen ergibt, nämlich $1,3782 \cdot 10^{-17}$ nun dem ganz unabhängigen und sehr genauen Wert von Du Mond und Bollman, nämlich $1,3762 \cdot 10^{-17}$ sehr viel näher kommt. Wenn Du Mond eine Ungenauigkeit von ein Teil auf 700 zugeben kann, so stimmen die beiden Werte für h/e überein. Außerdem trifft dieser Wert von von Friesen *genau* meinen eigenen photoelektrischen Wert aus meiner besten Arbeit, der an Natrium, ferner stimmt er *genau* mit

1) Sten von Friesen, Upsala Inaugural Dissertation, 1935. Auch in den 'Values of the Fundamental Atomic Constants', Proc. Roy. Soc. A 160. S. 424. Juni 1937.

dem Wert von Lawrence aus Ionisationspotentialen überein. Ferner stimmt er innerhalb der Grenzen der angegebenen Beobachtungsfehler mit den Werten von h/e aus dem Wienschen Verschiebungsgesetz überein, während der aus dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz nur eine Kleinigkeit geringer ist, als die angegebenen Fehlergrenzen, die eben jedenfalls zu eng sind. Es mag vielleicht von Interesse sein, obwohl ich es nicht für sehr bemerkenswert halte, daß von Friesens e -Wert derselbe ist wie der, den Houston jüngst als das Ergebnis seiner Viskositätsmessungen an Luft und meinen Öltröpfchenwerten veröffentlichte.

Es ist ungemein interessant, zu untersuchen, warum von Friesen, der sowohl den Bohrschen Ausdruck für die Rydbergkonstante als auch die Gitterwerte für die Wellenlängen von Röntgenstrahlen benutzt, einen e -Wert erhält, der soviel kleiner ist, als der von Bäcklin, Bearden und Söderman. Der Unterschied liegt bei seinem Verfahren darin, daß er mit Hilfe der de Broglieschen Gleichung, trotz Benützung der Wellenlängenwerte aus Strichgittern, weder die Dichte seines Kristalls zu bestimmen hat, noch eine Annahme über ideales Gitter zu machen braucht. Er hat lediglich die Gitterkonstante von Bleiglanz mit der von Calcit experimentell verglichen, wobei er den Gitterabstand von Calcit aus den mit Strichgittern gemessenen Wellenlängen von Röntgenstrahlen erhielt. In andern Worten: *Wenn der Mosaikstruktur ein, wenn auch geringer, Fehler zugeschrieben werden kann, so hat er ihn vermieden.* Auf alle Fälle stimmt sein h/e -Wert, der Rydbergkonstante und de Brogliesche Gleichung benutzt, nicht nur recht gut mit der sehr schönen und genauen Bestimmung von Du Mond und Bollman überein, sondern er beseitigt alle Unstimmigkeiten mit alten, weniger zuverlässigen Verfahren zur Bestimmung von h/e , wie photoelektrische Methode, Ionisationspotential, Wiensches Verschiebungsgesetz und Stefan-Boltzmannsches Gesetz. Wenn man in all dieser Übereinstimmung eine Bestätigung der Endwerte von Friesens sieht, die, wie man sich erinnern möge, auf der Gültigkeit des Ausdrucks für die Rydbergkonstante beruhen, so kann man die direkt gemessenen Werte von Friesens als die besten Werte für 1938 von e , N und h ansehen. Dies wären:

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} e = 4,796 \pm 0,005 \cdot 10^{-10} \text{ e.s.t.E.}, \\ h = 6,610 \pm 0,012 \cdot 10^{-27} \text{ Erg} \cdot \text{sec.}, \\ N = 6,097 \pm 0,006 \cdot 10^{23}. \end{array} \right. \quad \text{C. p. 520}$$

Wenn man jedoch die Möglichkeit einer schwachen Mosaikstruktur oder einer ähnlichen anderen Fehlerquelle in den außer-

ordentlich gut übereinstimmenden Arbeiten von Bäcklin, Bearden und Söderman, die unter der Annahme eines idealen Gitters den Wert von e zu $4,805 \cdot 10^{-10}$ bestimmen, nicht zugeben will, so hat man nur die Wahl, die Arbeitsgenauigkeit von allen 6 Verfahren der h/e -Bestimmung für ungenügend zu halten oder die Ungültigkeit des Bohrschen Ausdrucks für die Rydbergkonstante anzunehmen und diesen Ausdruck so zu korrigieren, daß der aus ihm hervorgehende h -Wert im Einklang steht mit den Ergebnissen der 6 verschiedenen Verfahren, die uns heute zur Verfügung stehen, h/e unabhängig von der Rydbergkonstante zu bestimmen. Da mir der erste Weg annehmbarer erscheint, gebe ich die in (2) angegebenen Werte von e , h und N als die besten für 1938.

Pasadena (Californien), Institute of Technology.

(Eingegangen 12. Januar 1938)

Die Strahlungstemperatur des Universums

Von W. Nernst

1. Die Frage nach der Temperatur des Weltenraums war früher kein besonderes Problem, weil bei der üblichen Annahme, daß das Universum einem fortwährenden Ablauf unterworfen ist, sich keine bestimmte Temperatur desselben angeben lassen wird; mit je größeren Zeiträumen man für das Alter der Nebel operiert, mit um so mehr Strahlung muß der Raum zwischen den Nebeln sich erfüllen.

Anders stand es mit der Temperatur des interstellaren Raums; auch wenn die einzelnen Sterne nur Milliarden von Jahren strahlen, so reicht diese Zeit vollkommen aus, daß eine bestimmte Strahlungstemperatur sich einstellt; es ist also letztere durch die Helligkeit, Zahl und Verteilung der Sterne vollkommen bestimmt. Einer Zusammenstellung E. Regeners¹⁾ folgend würde ein schwarzer Körper, der sich nicht gerade in der Nachbarschaft der Sonne oder eines anderen Fixsterns befindet, sich auf $3,16^\circ$ erwärmen, eine Zahl übrigens, die um mindestens $0,5^\circ$ unsicher ist. Ein kleines Kohlenstoffstäubchen würde also im interstellaren Raum diese Temperatur annehmen; ein Kohlenstoffblock von einigen Metern Durchmesser hingegen würde durch die Ultrastrahlung noch eine höhere Temperatur erhalten (Regener gibt sie a. a. O. zu $3,6$ an, doch ist nach einer freundlichen brieflichen Mitteilung die Energiedichte der Ultrastrahlung im Weltenraum bisher nur annähernd bekannt).

Operieren wir mit der von mir zu zahlreichen Schlußfolgerungen nicht ohne Erfolg benutzten Hypothese des stationären Zustandes des Weltraums²⁾, so müssen wir schließen, daß der internebulare Raum einen konstanten wohldefinierten Strahlungsinhalt besitzt. Meine Auffassungen führten mich nämlich zur Aufstellung der Gleichung für die Rotverschiebung mit der Zeit, die bei weit entfernten Himmelskörpern sehr stark auftritt,

$$(1) \quad -\frac{d(h\nu)}{dt} = H \cdot (h\nu),$$

eine Gleichung übrigens, die weitgehender Verallgemeinerungen fähig sein dürfte (vgl. a. a. O. S. 639 ff.). Hiernach steht es mit der Welten-

1) E. Regener, Ztschr. f. Phys. 80. S. 666. 1931.

2) Vgl. W. Nernst, „Weitere Prüfung der Annahme eines stationären Zustandes im Weltall“, Ztschr. f. Phys. 106. S. 633. 1937; im folgenden mit a. a. O. bezeichnet.

raumtemperatur also folgendermaßen: Die Nebel strahlen fortwährend; während wir für das Alter der Fixsterne wenigstens annähernde Zahlen angeben können (a. a. O. S. 637), müssen wir den Nebeln ein sehr viel größeres, ja beliebig hohes Alter zuschreiben; trotzdem stellt sich im internebularen Raum eine wohldefinierte Temperatur in der Weise ein, daß zwar durch die zahllosen, ganz im Sinne meiner Theorie (a. a. O. S. 661) ziemlich gleichmäßig verteilten Nebel eine fortwährende Einstrahlung erfolgt, daß aber durch den der Rotverschiebung entsprechenden Energieschwund die Welttemperatur auf einem bestimmten Höchstwert erhalten bleibt, der sich offenbar berechnen läßt, und zwar, wie wir sehen werden, trotz der scheinbaren Kompliziertheit des Problems sogar überaus einfach und anschaulich.

Betreffs Hubbles Feststellungen vgl. a. a. O. S. 635; auch hier möchte ich gegenüber irtümlichen Auffassungen betonen, daß eine genaue Gleichheit des Farbenindex, der Helligkeit und Masse sowie des mittleren Abstandes der Nebel natürlich keineswegs im einzelnen überall zutrifft, daß sich vielmehr, ganz im Sinne meiner Theorie, starke statistische Schwankungen überlagern, deren mittlere Größe übrigens einer Berechnung nicht unzugänglich sein dürfte. Für Überschlagsrechnungen aber kann man, wie Hubble¹⁾ bereits mit so großem Erfolge gezeigt hat, mit einer Gleichheit obiger Nebeldaten rechnen; wir dürfen daher auch bei unserm Problem so verfahren.

2. Anstatt die ziemlich umständliche Rechnung in der Weise durchzuführen, daß wir in einem von einem Nebel hinreichend entfernten Punkt durch Summation der Strahlung aller Nebel (bis zu unendlich weit entfernten) die Erwärmung eines Kohlenstoffteilchens berechnen, wobei natürlich der Einfluß der Rotverschiebung, d. h. des Energieverlustes jedes Lichtquants, das bis zu jenem Punkt gelangt, zu berücksichtigen wäre [unter Benutzung von Gl. (1)²⁾], stellen wir folgende Überlegung an. Wenn wir von einem Nebel zu einem benachbarten gehen, so wird zunächst die Temperatur hoch sein, dann abnehmen, um wieder anzusteigen, wenn wir uns dem benachbarten Nebel nähern. Offenbar wird das dazwischen liegende Minimum der Temperatur durch die Strahlung der übrigen Nebel eine sehr starke Abflachung erfahren; aber so wenig ausgeprägt dies Minimum auch sein mag, es muß vorhanden sein. Der geometrische Ort für die Lage der Minima, die wir erhalten, wenn wir von dem herausgegriffenen Nebel zu allen anderen Nebeln fortschreiten, ist eine

1) Vgl. das interessante Werk E. Hubble „The Realm of Nebulae“ New Haven, USA. (1936).

2) Ohne Gl. (1) würde sich ein unstimmliges Resultat ergeben; vgl. a. a. O. S. 644.

(rohl) kugelförmige Fläche¹⁾, die den betrachteten Nebel umschließt, und zwar ist offenbar das Volumen des so begrenzten Raumes einfach gleich dem Volumen, das im Mittel auf einen Nebel kommt.

Da der mittlere Abstand zweier Nebel nach Hubble etwa 2 Millionen Lichtjahre beträgt, so ist der Raum V , der jedem einzelnen Nebel zur Verfügung steht — ich bezeichnete ihn schon früher (a. a. O. S. 649) als „Wirkungssphäre“ des Nebels — $8 \cdot 10^{72} \text{ cm}^3$; nehmen wir an — wir werden nachträglich diese Annahme weitgehend bestätigt finden —, daß durch die Strahlung des Nebels ($E = 1,03 \cdot 10^{49} \text{ Erg pro Jahr}$)²⁾ das obige Volum zur (nahe) konstanten Energie $e \text{ Erg/cm}^3$ aufgefüllt wird, so folgt aus (1)

$$(2) \quad E = (eV)H, \quad e = \frac{1,03 \cdot 10^{49} \cdot 1,84 \cdot 10^9}{8 \cdot 10^{72}} = 2,36 \cdot 10^{-15} \text{ Erg/cm}^3,$$

worin wir E gleich der durch die Rotverschiebung pro Jahr verschwindenden Energie setzen; $1,84 \cdot 10^9$ ist der in Jahren ausgedrückte Wert von $1/H$ in Gl. (1) und eV ist der Inhalt der „Wirkungssphäre“ an Strahlungsenergie.

Um die Welttemperatur zu erhalten, setzen wir den Energieinhalt pro Kubikzentimeter in bekannter Weise

$$2,36 \cdot 10^{-15} = \frac{4\sigma T^4}{c},$$

woraus

$$T = 0,75^\circ$$

folgt. Im interstellaren Raume (vgl. oben) war $T = 3,16^\circ$, also, wie zu erwarten, größer, nämlich rund 4mal so groß; der Energieinhalt der Strahlung ist nach dem Gesetz von Stefan-Boltzmann dann sogar rund 4^4 , d. h. 256mal so groß. Unser Wert, den wir anderweitig zur Zeit nicht prüfen können, ist also nicht unplausibel; daß auch hier, wie schon bei so vielen im Sinne meiner Theorie mit geradezu formidablen Zehnerpotenzen durchgeführten Rechnungen ein durchaus vernünftiger Endwert sich ergibt, bedeutet vielleicht einen neuen Hinweis, daß meine Auffassungen nicht etwa durch zur Zeit unbekannte Komplikationen stark entstellt sind, eine Möglichkeit, die man natürlich immer im Auge behalten muß, weil eben bei astrophysikalischen Betrachtungen immer noch uns unbekannte Erscheinungen mitwirken können.

1) Da durch jedes Oberflächenelement des so bestimmten Raumes ebensoviel Licht ein- wie austritt, kann man sich denselben auch als von einem idealen Spiegel umhüllt denken, so daß er als von der übrigen Welt völlig isoliert betrachtet werden kann.

2) Die Sonne strahlt pro Jahr $1,17 \cdot 10^{41} \text{ Erg}$ aus; mit Hubble setzen wir die mittlere Helligkeit eines Nebels gleich $88 \cdot 10^6$ Sonnenhelligkeiten, woraus obiger Wert folgt.

Die oben berechnete „Welttemperatur“ soll auf den inter-nebularen Raum sich beziehen; in der Nachbarschaft eines Nebels ist sie natürlich größer. Es gilt hierfür

$$T^4 = \frac{3,27 \cdot 10^{11}}{4\pi r^2 \cdot 5,7 \cdot 10^{-5}},$$

worin der im Zähler stehende Wert die Strahlung des Nebels in Erg pro Sekunde bedeutet. Bei einem Abstände r im Betrage von $2,0 \cdot 10^4$ Lichtjahren beträgt sie $0,7^\circ$; da der halbe Abstand bis zum nächsten Nebel 10^6 Lichtjahre beträgt, so folgt, daß der Raum, in welchem die Temperatur durch den Nebel auf höhere Beträge gebracht wird, *ganz verschwindend* gegen V („Wirkungssphäre“) ist, so daß wir also berechtigt waren, so zu rechnen, als ob zwischen den Nebeln fast überall die Temperatur nahe konstant ist.

3. Die Möglichkeit der Berechnung der Welttemperatur gewannen wir durch die auch rein physikalisch interessante Gl. (1); die vorstehende Notiz liefert vielleicht einen neuen Beitrag für die logische Kraft dieser Formel. Die alte Auffassung, gegen die bekanntlich auf Grund seiner rein astronomischen Messungen bereits Hubble selber stutzig geworden ist, deutete die starke Rotverschiebung weit entfernter leuchtender Gebilde, wie natürlich zunächst nahe liegend, als Dopplereffekt; der bekannte Befund, daß sich die Rotverschiebung der Nebel ihren Entfernungen proportional ergab, führte zu der seltsamen Konsequenz des „explodierenden Weltalls“; man stellte also folgende beiden Formeln auf ($\lambda - \lambda_0$ = Rotverschiebung in Wellenlängen):

$$(a) \frac{v}{c} = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0}, \quad (b) H r = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0}.$$

Gegen die erste Gleichung (Dopplereffekt) ist an sich ein physikalischer Einwand nicht zu erheben; die zweite, wonach die Rotverschiebung, bzw. nach (a) auch die Geschwindigkeit, mit welcher der Nebel von unserm Milchstraßensystem sich entfernt, dem *Abstand* r des Nebels von uns proportional sein soll, ist eine höchst sonderbare Forderung und macht auch Gl. (a) nahezu illusorisch.

Unsere neue Gl. (1) hingegen gibt allein für sich eine klare, in sich konsequente Deutung der astronomischen Messungen; die Rotverschiebung z. B. ist der Entfernung des Nebels einfach deshalb proportional, weil bei doppelter Entfernung der Lichtstrahl doppelt so lange unterwegs ist, bis er vom Nebel zum irdischen Beobachter gelangt.

1) Man zählt diesen Abstand passend in Lichtjahren; dann hat man gleichzeitig die Zeit des zurückgelegten Weges in Jahren, die man für Gl. (1) benötigt. H bekommt so in den Gl. (1) u. (a) trotz verschiedener Dimensionen den gleichen Zahlenwert.

Gl. (1) stellt übrigens keine ad hoc gemachte Hypothese dar, wie es Gl. (b) ist; vielmehr habe ich bereits 1921 (vgl. darüber a. a. O. S. 639) implizite die Existenz der Rotverschiebung auf Grund meiner Auffassungen vorausgesagt.

Übrigens stimmen natürlich Gl. (1) einerseits, Gl. (a) und (b) andererseits in ihren Konsequenzen nur dann überein, wenn

$$\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} = \frac{v_0 - v}{v}$$

klein gegen 1 sind. Bei den bisherigen astronomischen Messungen ist diese Bedingung hinreichend erfüllt; aber bei weiterer Verfeinerung derselben wird es vielleicht bald möglich sein, die Unterschiede zwischen den Werten von $\frac{v_0 - v}{v}$ und $\ln \frac{v_0}{v}$ experimentell zu fassen und so einen neuen Beitrag zu der so fundamentalen und neuerdings so viel diskutierten Frage, ob die Rotverschiebung ein Dopplereffekt ist oder nicht, zu gewinnen.

4. Außer von Nebelstrahlung ist der Weltenraum auch von Ultrastrahlung erfüllt, deren Energiedichte nach Regener a. a. O. sehr viel größer ist. Wir dürfen, wie es auch Regener tut, beide, natürlich ganz verschiedene, Strahlungen als koexistent betrachten. Allerdings müßte thermodynamisch, worauf mich auch Herr Kollege v. Laue hinwies, die Ultrastrahlung in die gewöhnliche Hohlraumstrahlung sich verwandeln, aber es ist, wie ich hier nicht näher ausführen möchte, diese Umwandlung höchstwahrscheinlich ein so langsamer Prozeß, daß die Geschwindigkeit der letzteren sehr klein gegen die nach Gl. (1) verlangte Umwandlungsgeschwindigkeit durch Rotverschiebung ist¹⁾. Übrigens ist die oben berechnete Energiedichte der Nebelstrahlung an sich auch nicht stabil, weil sie keine „Hohlraumstrahlung“ der Temperatur 0,75 gemäß ist, sondern der Sonnenstrahlung gleicht. Aber auch jene dürfte im Universum aus denselben Gründen, wie die Ultrastrahlung, praktisch sich unverändert erhalten, trotz des überall²⁾ vorkommenden „Weltenstaubes“, der ja an sich als Katalysator wirken müßte. Übrigens sind die soeben besprochenen Umwandlungsprozesse astrophysikalisch zunächst mehr nebensächlicher Natur.

1) Vgl. darüber a. a. O. S. 656.

2) Im intranebularen Raum wohl verschwindend wenig!

Rittergut Zibelle, O.-L. bei Muskau.

(Eingegangen 21. Januar 1938)

Die Mehrdeutigkeit der Wellenfunktion

Von Erwin Schrödinger

Es ist die Frage aufgetaucht, ob man berechtigt ist, von der Wellenfunktion Eindeutigkeit zu fordern¹⁾. Erst durch die Forderungen an die Wellenfunktion wird überhaupt die *Eigenlösung* vor anderen ausgezeichnet. Ändert man die Forderungen, so ändert man das System der Eigenlösungen und Eigenwerte. Das kann die Übereinstimmung mit der Erfahrung aufheben — oder herbeiführen. Es handelt sich also nicht etwa bloß um eine interne Angelegenheit des mathematischen Apparates.

Die Wellenfunktion ist nicht beobachtbar. Darum kann man an sie unmittelbar gar keine Forderung stellen, sondern bloß an die Aussagen über Beobachtbares, die aus ihr fließen sollen. Die Werte beobachtbarer Größen, genauer gesagt ihre Wahrscheinlichkeiten, müssen eindeutig ausgesagt werden. Die Denkmöglichkeit, den Konfigurationsraum nach Art einer Riemannschen Fläche zu vervielfachen und der Wellenfunktion mehrere *Zweige* zuzuschreiben, wird man kaum a limine abweisen dürfen. Nur müssen erstens aus jedem Zweig einer Wellenfunktion dieselben Aussagen folgen. Zweitens ist es wohl nötig, zu verlangen, daß bei einem bestimmten und in bestimmter Weise dargestellten Problem *alle* Wellenfunktionen in einem bestimmten und in bestimmter Weise vervielfachten Konfigurationsraum sich unterbringen lassen, so daß man unzweideutig von *entsprechenden* Zweigen zweier verschiedener Wellenfunktionen sprechen darf (was natürlich nicht ausschließt, daß Funktionen darunter sind, die in mehreren oder auch in allen Zweigen übereinstimmen).

Wir untersuchen zunächst

1. Die skalare Wellenfunktion

Der Wert von $\psi^* \psi$ an einer bestimmten Stelle ist prinzipiell beobachtbar als Dichte der Wahrscheinlichkeit, das System in dem betreffenden Zustand anzutreffen. Allerdings gibt es in einem ungeheuer wichtigen Spezialfall — Entartung durch gleiche Teilchen —

1) A. S. Eddington, *Relativity Theorie of Protons and Electrons*, Cambridge, University Press, 1936. S. 60 u. 150ff.; G. Temple, *An introduction to quantum theory*, S. 106, 131.

noch andere Stellen des (schlichten) Konfigurationsraums, die demselben Zustand entsprechen. Dann ist streng genommen nur die Summe der $\psi^* \psi$ an allen diesen Stellen beobachtbar. Da aber in diesem Falle doch nur die in allen Teilchen antisymmetrische Klasse von Funktionen wirklich in Betracht kommt, so hat $\psi^* \psi$ an allen diesen Stellen denselben Wert und die Behauptung, daß es beobachtbar ist, bleibt aufrecht.

Sind nun ψ und χ zwei Zweige einer bestimmten Wellenfunktion, so muß

$$(1) \quad \psi^* \psi = \chi^* \chi.$$

Setzen wir

$$(2) \quad \chi = \beta \psi,$$

so muß also β die Form haben

$$(3) \quad \beta = e^{i\lambda}$$

mit reellem λ , welches aber zunächst noch Koordinatenfunktion sein darf, und zwar vielleicht eine andere für ein anderes Paar von Zweigen derselben Wellenfunktion oder für das entsprechende oder ein anderes Paar von Zweigen einer anderen Wellenfunktion.

Möge nun für das *entsprechende* Zweigpaar einer *anderen* Wellenfunktion, das wir ψ' , χ' nennen, das Verhältnis β' sein:

$$(4) \quad \chi' = \beta' \psi'.$$

Wir *superponieren* sie der ersten, mit dem Zahlenfaktor a , ein Recht, auf das man nicht verzichten dürfte, ohne den innersten Kern der Wellenmechanik preiszugeben. Dann muß also auch

$$(\psi + a\psi')^* (\psi + a\psi') = (\chi + a\chi')^* (\chi + a\chi').$$

Das gibt

$$a^* \psi'^* \psi + a \psi^* \psi' = a^* \chi'^* \chi + a \chi^* \chi'.$$

Nimmt man einmal $a = 1$, das andere Mal $a = i$, so folgt

$$\psi^* \psi' + \psi'^* \psi = \chi^* \chi' + \chi'^* \chi$$

$$\psi^* \psi' - \psi'^* \psi = \chi^* \chi' - \chi'^* \chi;$$

also

$$\psi^* \psi' = \chi^* \chi'$$

oder, nach (4) und (2)

$$\psi^* \psi' = \beta^* \beta' \psi^* \psi.$$

Es muß also entweder

$$\beta' = (\beta^*)^{-1} = e^{i\lambda} = \beta$$

oder

$$\psi\psi' = 0$$

sein. Die zweite Alternative hindert nicht, daß man allgemein behaupten darf

$$(5) \quad \beta' = \beta.$$

In einem bestimmten Zweigpaar gilt für alle Wellenfunktionen an einer bestimmten Stelle derselbe Verhältnissfaktor.

Also auch für die konjugiertkomplexe (sofern man sie zulassen muß, wovon sogleich). Da geht nun β in sein Konjugiertkomplexes über. Ihm muß es gleich, also muß es reell sein. Also kann es nur $+1$ oder -1 sein. Daher kann es keinesfalls mehr als zwei verschiedene Zweige geben. Und da der Verhältnissfaktor an jeder bestimmten Stelle für alle Wellenfunktionen gleich sein muß; da er ferner bei stetiger Veränderung der Stelle nicht gut springen kann; so folgt:

Man darf entweder bloß eindeutige Wellenfunktionen zulassen; oder bloß Zweifache mit dem Modul -1 . Eine dritte Möglichkeit gibt es nicht. Eine von diesen beiden auszuschließen, finde ich keinen Grund.

Zwei Prämissen aus dem vorletzten Absatz bedürfen der erläuternden Begründung. 1.: Muß wirklich mit jeder Wellenfunktion — wir meinen die komplette, mit allen eventuellen Zweigen — auch ihre konjugiertkomplexe zugelassen werden? Ein logischer Zwang dürfte nicht vorliegen. Allerdings besteht zwischen den zwei Quadratwurzeln aus -1 völlig paritätische Symmetrie. Eine physikalische Theorie, welche diese Symbole anders gebraucht, mißbraucht sie. Aber die $\sqrt{-1}$ kommt in den Grundlagen der Wellenmechanik vor, in der Definition der Operatoren Energie und Impuls. Definiert man z.B. die Energie als $-\frac{\hbar}{2\pi i} \cdot \frac{d}{dt}$ (wie üblich), so ist jetzt beispielsweise die Funktion $x + iy$ etwas wesentlich anderes als $x - iy$ und kann andere Eigenschaften oder Rechte haben. Man hat bisher, so viel ich weiß, dem Vorzeichen in der erstmaligen Definition der Energieimpulsoperatoren noch nie irgendwelche Konsequenzen gegeben; wenn man es täte, so würde man damit die zeitliche Reversibilität der Wellenmechanik aufheben. Ich begnüge mich mit der Feststellung: obiges Resultat ist gesichert, solange man, wie bisher, an der zeitlichen Reversibilität der Wellenmechanik festhält.

2.: Wir sagten, der Verhältnissfaktor kann nicht gut springen. Der Schluß ist bündig, wenn der Konfigurationsraum ein Kontinuum ist. Das ist er bei jeder „natürlichen“, aus der klassischen Mechanik

übernommenen Koordinatenwahl. Will man der Dirac-Jordanschen Transformationstheorie folgend, die Eigenwerte eines beliebigen vollständigen Observablensatzes als Koordinatenraum benützen, so hat man mit der Möglichkeit von Diskontinuitäten zu rechnen. (Ich sage mit der Möglichkeit. Denn man kennt die Eigenwerte ja nicht, bevor man sich klar geworden, welche Forderungen an die Wellenfunktion zu stellen sind.) In diesem Fall werden die Überlegungen verwickelter, das Resultat bleibt dasselbe. Man muß außer der Aufenthaltswahrscheinlichkeit noch andere Observable in Betracht ziehen, mit Matrixelementen, welche die Teile des Konfigurationsraums miteinander verknüpfen, zwischen denen kein kontinuierlicher Übergang möglich ist. Als Muster einer solchen Überlegung mag die unter Ziffer 2 gegebene Behandlung des Diracelektrons genügen.

2. Die Diracsche Wellenfunktion

Obwohl man sie formal als gewöhnliche Wellenfunktion auffassen kann, wenn man den Konfigurationsraum durch eine Variable mit dem Definitionsbereich (1, 2, 3, 4) erweitert, ist eine besondere Untersuchung wünschenswert, aus folgenden Gründen.

Erstens entspricht bei dieser Auffassung dem Betragquadrat das einzelne $\psi_k^* \psi_k$ (nicht summiert!), über dessen grundsätzliche Beobachtbarkeit man mindestens einen Augenblick nachdenken muß. Zweitens könnte in einem diskontinuierlichen Bereich, wie er hier vorliegt, der Modul etwa doch springen. Ein dritter Punkt ist die Zulassung der konjugiertkomplexen Funktion. Man muß überlegen, ob es damit wirklich ebenso steht wie bei der skalaren Funktion.

Um das einfache Ergebnis des vorigen Abschnittes auch für die Diracfunktion zu begründen, darf man sich nicht mit der einen Observablen „Aufenthaltswahrscheinlichkeit“ oder „Teilchendichte“ begnügen, der im Spinraum die Einheitsmatrix entspricht, sondern muß mindestens hinsichtlich des Spins die allgemeinste Observable ins Auge fassen, die durch eine beliebige hermitesche Vierermatrix dargestellt wird¹⁾.

Sei $\alpha_{e\sigma}$ eine solche, so hat man an das Zweigpaar ψ_e, χ_e ($e, \sigma = 1, 2, 3, 4$) die Forderung zu stellen

$$(6) \quad \sum_e \sum_\sigma \psi_e^* \alpha_{e\sigma} \psi_\sigma = \sum_e \sum_\sigma \chi_e^* \alpha_{e\sigma} \chi_\sigma.$$

1) Acht von den 16 Matrizen haben unmittelbare physikalische Bedeutung. Es sind dies: die Einheit, die sechs Geschwindigkeits-Spinkomponenten, das Produkt einer Geschwindigkeits- in die ihr parallele Spinkomponente; die anderen acht erhält man, indem man die ersten acht mit der Matrix des *Massenterms* multipliziert, die ihren, etwas verwickelten, physikalischen Sinn dadurch erhält, daß die übrigen Teile der Diracgleichung einen haben.

Nimmt man hier bloß $\alpha_{11} \neq 0$, alle anderen $\alpha_{\rho\sigma} = 0$, so folgt

$$\psi_1^* \psi_1 = \chi_1^* \chi_1.$$

Also muß

$$\chi_1 = \beta_1 \psi_1 \text{ mit } \beta_1 = e^{i\lambda}, \lambda_1 \text{ reell.}$$

(Falls ψ_1 verschwinden sollte, muß auch χ_1 verschwinden, die Behauptung wird nicht falsch.) Entsprechendes folgt für die zweite, dritte und vierte Komponente, aber die vier Zahlen β_k bzw. λ_k können zunächst noch verschieden sein. Daß sie alle gleich sein müssen (bzw. gesetzt werden dürfen — falls Komponenten verschwinden) erschließt man, indem man für α eine Matrix wählt, in der z. B. nur α_{12} und α_{21} von Null verschieden (und konjugiertkomplex) sind usw. So kommt denn (mit Unterdrückung des Spinindex)

$$(7) \quad \chi = \beta \psi; \quad \beta = e^{i\lambda}.$$

λ ist eine reelle Zahl, gilt aber vorläufig nur für *dieses* Zweigpaar *dieser* Wellenfunktion an *dieser* Stelle des Kontinuums.

Sei nun ψ', χ' das entsprechende Zweigpaar einer anderen Wellenfunktion an derselben Stelle und sei

$$(8) \quad \chi' = \beta' \psi'.$$

Wir betrachten wieder *die* Wellenfunktion, die entsteht, wenn man der ersten die mit der Zahl a multiplizierte zweite superponiert; also diejenige, deren entsprechendes Zweigpaar $\psi + a\psi', \chi + a\chi'$ lautet. Für dieses schreiben wir die Forderung (6) auf, setzen dann das eine Mal $a = 1$, das andere Mal $a = i$ und finden leicht

$$(9) \quad \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \psi_{\rho}^* \alpha_{\rho\sigma} \psi_{\sigma}' = \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \chi_{\rho}^* \alpha_{\rho\sigma} \chi_{\sigma}'.$$

Was wir beweisen wollen, ist, daß $\beta' = \beta$ entweder sein muß — oder gesetzt werden darf, was trivialerweise der Fall ist, falls auch nur eine der beiden Funktionen an der Stelle in allen Komponenten verschwindet. Wir dürfen daher voraussetzen, daß z. B. ψ_{ρ} (und dann natürlich auch χ_{ρ}), sowie ψ_{σ}' (und dann natürlich auch χ_{σ}') an der Stelle nicht verschwindet. Dann wähle man die Matrix α so, daß bloß $\alpha_{\rho\sigma} = \alpha_{\sigma\rho}^*$ von Null verschieden ist, und zwar *jedenfalls* einmal gleich 1; und im Falle $\rho \neq \sigma$ ein zweites Mal gleich i . So ergibt sich

$$(10) \quad \beta^* \beta' = 1 \quad \text{d. h.} \quad \beta' = \beta.$$

Die entsprechenden Zweigpaare aller Wellenfunktionen müssen an derselben Stelle des Kontinuums alle denselben Modul haben.

Man sieht nun, daß die weiteren Schlüsse genau so verlaufen wie im vorigen Abschnitt bei der skalaren Funktion, wenn ein Zwang besteht, mit einer Wellenfunktion zugleich auch ihre Konjugiertkomplexe zuzulassen. Denn dann muß $\beta = \beta^*$ sein, also reell, also $+1$ oder -1 . Und da es bei kontinuierlicher Änderung der Stelle des Kontinuums nicht gut springen kann, so können in einer bestimmten Darstellung bloß *entweder nur* eindeutige Wellenfunktionen vorkommen, oder *nur* zweiwertige, mit Vorzeichenwechsel, — ganz genau wie oben.

Über den Zulassungszwang der Konjugiertkomplexen ist ähnliches zu sagen wie unter Ziffer 1. Die $\sqrt{-1}$ kommt jetzt außer in den Energieimpulsoperatoren auch noch in den Geschwindigkeits-spinmatrizen vor. Aber das ändert wenig. Sobald in den Grunddefinitionen ein eindeutiges Symbol für die $\sqrt{-1}$ eingeführt ist, ist die Auszeichnung einer Funktion vor ihrer Konjugiertkomplexen zwar grundsätzlich möglich. Aber das würde (wegen des Energieoperators) den Verzicht auf Reversibilität bedeuten. Es ist vielleicht ganz gut, zu wissen, daß in diesem Falle auch die vorliegende Untersuchung der Revision bedürfte. Die rein akademische Verfolgung dieser Frage hat aber wenig Reiz.

Zu den hier mitgeteilten Überlegungen wurde ich dadurch veranlaßt, daß ich unlängst in sehr ungezwungener Weise auf eine Darstellung der Diracschen Theorie im sphärischen Raum gestoßen bin, die für das Wasserstoffatom nur dann die richtigen Eigenwerte liefert, wenn man sich für die alternierenden Lösungen und gegen die eindeutigen entscheidet (die Arbeit soll in den Sitzungsberichten der päpstlichen Akademie der Wissenschaften erscheinen). Es war mir dann wertvoll, eine Auffassung auszuarbeiten, die wenigstens nur zu einer *Alternative* führt — nicht zu einer *Verdoppelung* des Eigenwertsystems, die Eddington gelegentlich befürchtet hat. Es entgeht mir nicht, daß auch eine andere Auffassung möglich ist, nämlich diese: wenn schon der Konfigurationsraum nach Art einer Riemannschen Fläche vervielfacht wird, so sind auch die Operatoren sinngemäß abzuändern, nämlich so, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit nicht durch den Wert von $\psi^* \psi$ in einem Blatt, sondern durch die Summe dieser Größe über die homologen Stellen aller Blätter gegeben wird.

Bei dieser Auffassung wären alle unsere Schlüsse neu zu überprüfen. Auch ohne das erkennt man aber, daß eindeutige und

alternierende Funktionen jedenfalls zulässig bleiben, jedoch nicht mehr unverträgliche, sondern bloß nichtkombinierende Funktionsklassen bilden würden.

Das wäre etwas weniger befriedigend. Außerdem scheint mir, daß man dabei nicht einmal zur Beschränkung auf bloß zwei Möglichkeiten gelangen würde.

Zusammenfassung

Es wird die Auffassung begründet, daß man in der Wellenmechanik bei jedem bestimmten Problem in bestimmter Darstellung bloß entweder nur eindeutige Wellenfunktionen zulassen darf oder nur 2wertige, deren zwei Zweige sich bloß durch das Vorzeichen unterscheiden. Die Zulassung der einen Klasse schließt die Zulassung der anderen aus und vice-versa.

Graz, Merangasse 20.

(Eingegangen 18. Januar 1938)

Künstliche Grenzbedingungen beim Keplerproblem

Von A. Sommerfeld und H. Welker

(Mit 1 Abbildung)

Die üblichen Randwertaufgaben der Wellenmechanik sind deshalb besonders schön, weil ihre Grenzbedingungen die *natürliche Berandung* des Gebietes betreffen, z. B. bei der radialen Eigenfunktion des Keplerproblems die Stellen $r = 0$ und $r = \infty$. Daneben gibt es aber auch Probleme, welche eine künstliche Beschränkung des Gültigkeitsbereiches der Eigenfunktionen und daher *künstliche Randbedingungen* mit sich bringen, z. B. in der Metalltheorie die Aufstellung der Eigenfunktion der Leitungselektronen im Elementarbereich des Gitters nebst der Periodizitätsforderung an den Grenzen dieses Bereichs, oder in der Theorie der hochkomprimierten Gase¹⁾ die Einengung des Molekularvolumens durch die Nachbarmoleküle mit einer entsprechenden Bedingung auf der Oberfläche jenes Volumens. Wir selbst wurden bei einer astrophysikalischen Studie (Planeten und weiße Zwerge) auf ein einfachstes Problem dieser Art geführt: *Es soll diejenige nur von r abhängende Lösung der Schrödingergleichung des Keplerproblems ermittelt werden, welche, bei regulärem Verhalten im Nullpunkte, als erste Knotenfläche eine vorgegebene Kugel $r = r_0$ besitzt.* Wir wollen diese Lösung als „Grundzustand des eingesperrten Wasserstoffatoms“ bezeichnen. Sie unterscheidet sich von dem Schrödingerschen Grundzustand des „freien Wasserstoffatoms“ dadurch, daß bei diesem die erste Knotenfläche im Unendlichen liegt, während sie bei jenem (etwa durch die Wirkung eines extrem hohen und extrem steilen Potentialwalles) an die Stelle $r = r_0$ verlegt ist.

1. Analytische Formulierung

Die Differentialgleichung unseres Problems ist dieselbe wie die Schrödingergleichung für den Grundzustand des freien Wasserstoffatoms, nämlich in Hartree-Einheiten:

$$(1) \quad \frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} + 2 \left(W + \frac{1}{r} \right) \psi = 0.$$

¹⁾ A. Michels, J. de Boer u. A. Bijl, *Physica* **4**. S. 991. 1938 (van-der-Waals-Festschrift).

In diesen Einheiten geschrieben ist die Balmerformel (Einheit der Energie gleich der doppelten Ionisierungsarbeit des Wasserstoffatoms)

$$(2) \quad W = -\frac{1}{2n^2}.$$

Wir übertragen diese Formel, als Definitionsgleichung für n , auf unser Problem. Während aber n im Balmerpektrum eine positive ganze Zahl ist, trifft das für unser Problem nicht zu: es soll ja zu gegebenem r_0 derjenige Wert von $n = \sqrt{-\frac{1}{2W}}$ bestimmt werden, für den $\psi(r_0) = 0$ ist. Das ist offenbar nur bei kontinuierlich variablem und gegebenenfalls imaginärem n möglich.

Wir substituieren (2) in (1) und machen für ψ denselben Ansatz wie im Grundzustande des diskreten Spektrums, nämlich

$$(3) \quad \psi = e^{-\frac{\rho}{2}} F(\rho), \quad \rho = \frac{2r}{n}.$$

Dann ergibt sich für F die Gleichung (Striche bedeuten Ableitungen nach ρ):

$$(4) \quad \rho F'' + (2 - \rho)F' + (n - 1)F = 0.$$

Sie ist zu vergleichen mit der Differentialgleichung der „konfluenten¹⁾ hypergeometrischen Funktion“:

$$(4a) \quad \rho F'' + (\gamma - \rho)F' - \alpha F = 0.$$

Wir haben also $\gamma = 2$, $\alpha = -n + 1$ und unsere Lösung von (4) wird

$$(5) \quad \begin{cases} F = F(-n + 1, 2, \rho) \\ = 1 - \frac{n-1}{2}\rho + \frac{(n-1)(n-2)}{2 \cdot 3} \frac{\rho^2}{2!} - \frac{(n-1)(n-2)(n-3)}{2 \cdot 3 \cdot 4} \frac{\rho^3}{3!} \pm \dots \end{cases}$$

Wir können auch nach einer bekannten Zusammenhangsformel schreiben:

$$(5a) \quad F = -\frac{1}{n} \frac{dF_1}{d\rho}, \quad F_1 = F(-n, 1, \rho).$$

Gl. (5) zeigt unmittelbar, daß die Reihe für F abbricht, wenn n eine positive ganze Zahl ist. F geht dann über in ein Polynom, nämlich in die erste Ableitung des Laguerreschen Polynoms vom Grade n .

1) Diese 2parametrig Funktion $F(\alpha, \gamma, \rho)$ entsteht bekanntlich aus der 3parametrig $F(\alpha, \beta, \gamma, x)$ durch den Grenzübergang:

$$\beta \rightarrow \infty, \quad x \rightarrow 0, \quad \beta x \rightarrow \rho.$$

Wir notieren die auf diese Weise aus der Gaussischen Reihe hervorgehende Darstellung

$$F(\alpha, \gamma, \rho) = 1 + \frac{\alpha}{\gamma} \rho + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\gamma(\gamma+1)} \frac{\rho^2}{2!} + \dots$$

Vermöge unseres Ansatzes (3) ist dieses Abbrechen gleichbedeutend mit der Forderung $\psi = 0$ für $r = \infty$, und es wird diese „natürliche Randbedingung“ identisch mit der „Quantenbedingung“ $n = \text{positive ganze Zahl}$.

In unserem Falle dagegen haben wir die „künstliche Randbedingung“

$$(6) \quad F(\rho) = 0, \quad \rho = \frac{2r_0}{n},$$

aus der n und durch Vermittelung von (2) auch W zu bestimmen ist.

2. Verlauf der Funktion (W, r_0)

Von vornherein kennen wir einige zusammengehörige Werte von W und r_0 .

Im Grundzustande $1s$ des freien Wasserstoffatoms ist $n = 1$, also nach (2) $W = -\frac{1}{2}$. Die erste Knotenfläche dieses Zustandes liegt im Unendlichen. Es gehören also die Werte $n = 1$, $W = -\frac{1}{2}$, $r_0 = \infty$ zusammen. Sie sind in der ersten Spalte der folgenden Tabelle eingetragen.

$n =$	1	2	3	∞	1,057	1,015
$W =$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{8}$	$-\frac{1}{18}$	0	-0,44	-0,48
$r_0 =$	∞	2	1,902	1,835	3	4

Im angeregten Zustande $2s$ des freien Wasserstoffs ist $n = 2$, also nach (2) $W = -\frac{1}{8}$. Die Eigenfunktion ist

$$\psi = (\rho - 2)e^{-\frac{\rho}{2}};$$

sie hat eine erste Knotenfläche für $\rho = 2$, der nach (6) der Radius $r_0 = 2$ entspricht. Indem wir also mit diesem Radius (dem Doppelten des Wasserstoffradius) eine Kugel um den Kern beschreiben und das Elektron durch einen künstlichen Potentialwall zwingen, im Innern dieser Kugel zu bleiben, erhalten wir einen Zustand *höherer* Energie (die Bindung an den Kern ist durch die Gegenwirkung des Potentialwalles *herabgesetzt*). Vgl. hierzu die zweite Spalte der Tabelle.

Wir könnten fortfahren mit den Eigenfunktionen für $n = 3, 4, \dots$ Für $n = 3$ z. B. folgt aus

$$\psi = (\rho^2 - 6\rho + 6)e^{-\frac{\rho}{2}}$$

als erste Nullstelle $\varrho = 3 - \sqrt{3}$ und daraus nach (6) $r_0 = 1,902$, vgl. die dritte Spalte der Tabelle. Wir gehen zur Häufungsstelle dieser Wurzeln über, die dem Grenzfalle $n = \infty$, $W = 0$ entspricht. Der zugehörige Wert von r_0 ist, wie in der folgenden Nummer bewiesen und in der Tabelle vermerkt ist, $r_0 = 1,835$.

Um die Lücke zwischen $r_0 = 2$ und $r_0 = \infty$ auszufüllen, haben wir noch nach der Näherungsmethode von Michels, Boer und Bijl a. a. O. für $r_0 = 3$ und $r_0 = 4$ die zugehörigen Werte von n und W berechnet, vgl. die beiden letzten Spalten der Tabelle. Man erhält Werte von n , die nur wenig größer als 1 sind und Werte von W , die nur wenig über $-\frac{1}{2}$ liegen.

Andererseits fragen wir nach den zu $W > 0$ gehörenden Werten von r_0 . Positive W bedeuten Zustände des Atoms, in denen das Elektron nicht mehr durch den Kern gebunden ist, in denen also der Einfluß des Potentialwalles denjenigen der Kernbindung überwiegt. Mit $W > 0$ wird n nach (2) imaginär. Wir betrachten sogleich den Grenzfall $W \rightarrow +\infty$, $n \rightarrow 0$. Nach der allgemein gültigen Formel (5) wird dann

$$F = 1 + \frac{\varrho}{2!} + \frac{\varrho^2}{3!} + \frac{\varrho^3}{4!} + \dots = \frac{e^\varrho - 1}{\varrho},$$

somit nach (3)

$$\psi = \frac{e^{\frac{\varrho}{2}} - e^{-\frac{\varrho}{2}}}{\varrho}.$$

Setzen wir, wie das im kontinuierlichen Spektrum üblich ist, $\varrho = 2ikr$, so folgt

$$(7) \quad \psi = \frac{\sin kr}{kr}$$

und als erste Knotenfläche von ψ

$$(8) \quad kr_0 = \pi.$$

Gehen wir auf die Variable ϱ zurück, so heißt das

$$(9) \quad \varrho = 2\pi i.$$

Durch Vergleich mit (6) und (2) folgt

$$(10) \quad n = \frac{r_0}{\pi i},$$

$$(11) \quad W r_0^2 = \frac{\pi^2}{2}.$$

In der folgenden Abbildung sind die bisherigen Resultate zusammengetragen: Abszisse r_0 , Ordinate W , beide in Hartree-Einheiten gemessen. Die Kurve (W, r_0) hat eine horizontale Asymptote $W = -\frac{1}{2}$

für $r_0 = \infty$ und eine vertikale Asymptote $r_0 = 0$ für $W = +\infty$. Als Leitkurve für kleine r_0 dient die kubische Hyperbel (11), die in der Abbildung strichpunktiert eingetragen ist.

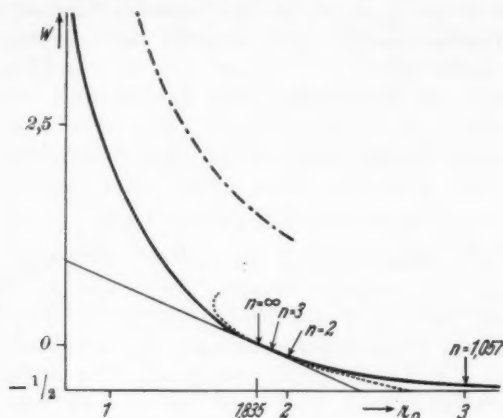


Abb. 1. Die Kurve (W, r_0) mit ihrer Tangente und Krümmungsparabel (punktiert) für $W = 0$ und mit ihrer asymptotischen Leitkurve (strichpunktiert) für $W = \infty$. Die Asymptote $r_0 = 0$ würde in der Abbildung links von der (willkürlich eingezeichneten) Ordinatenachse liegen

3. Nähere Untersuchungen des Grenzfalles. $n = \infty$, $W = 0$

Der Grenzübergang $n \rightarrow \infty$ bei festgehaltener Größe des Produktes $n\varphi$ [vgl. (6)] bedeutet eine abermalige „Konfluenz“ der hypergeometrischen Reihe, wobei wie bekannt, eine Besselsche Funktion¹⁾

1) Allgemein gilt

$$J_1(z) = \frac{1}{\lambda!} \left(\frac{z}{2}\right)^\lambda F(\alpha, \beta, \gamma, x) \quad \text{für} \quad \begin{cases} \alpha \rightarrow \infty & \beta \rightarrow \infty, \\ \alpha\beta x \rightarrow -\frac{z^2}{4}, \\ \gamma = \lambda + 1. \end{cases}$$

Hierfür können wir auch schreiben, indem wir den Grenzübergang

$$\beta \rightarrow \infty, x \rightarrow 0, \beta x \rightarrow \varphi,$$

vgl. die Fußnote zu S. 57, vorwegnehmen und α ins negativ Unendliche gehen lassen:

$$J_1(z) = \frac{1}{\lambda!} \left(\frac{z}{2}\right)^\lambda F(\alpha, \gamma, \varphi) \quad \text{für} \quad \begin{cases} \alpha \rightarrow -\infty, \\ \alpha\varphi \rightarrow \frac{z^2}{4}, \\ \gamma = \lambda + 1. \end{cases}$$

Dem entspricht die übliche Reihendarstellung:

$$J_1(z) = \left(\frac{z}{2}\right)^\lambda \sum_{\nu=0}^{\infty} (-1)^\nu \frac{1}{\nu! (\nu + \lambda)!} \left(\frac{z}{2}\right)^{2\nu}.$$

entsteht. Wir interessieren uns hier aber nicht nur für den Grenzfall selbst, sondern auch für seine Umgebung. Daß auch diese durch Besselsche Funktionen beschrieben werden kann, ist nicht selbstverständlich und soll im folgenden gezeigt werden.

Da in der Darstellung (5) n sowohl in den Koeffizienten der Reihe als auch nach (6) im Argument ϱ , nicht aber in dem Produkte ϱn vorkommt, führen wir für unseren Grenzübergang ein:

$$(12) \quad \varrho n = 2r_0 = \sigma, \quad \frac{1}{n} = \varepsilon$$

und erhalten aus (5):

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} F \equiv \Phi(\varepsilon, \sigma) &= 1 - \frac{1-\varepsilon}{2} \sigma + \frac{(1-\varepsilon)(1-2\varepsilon)}{2 \cdot 3} \frac{\sigma^2}{2!} \\ &\quad - \frac{(1-\varepsilon)(1-2\varepsilon)(1-3\varepsilon)}{2 \cdot 3 \cdot 4} \frac{\sigma^3}{3!} + \dots \end{aligned} \right.$$

Wir wünschen Φ an der Stelle $\varepsilon = 0$ zu entwickeln in der Form:

$$(14) \quad \Phi(\varepsilon, \sigma) = \Phi_0 + \varepsilon \Phi_1 + \dots + \varepsilon^\lambda \Phi_\lambda + \dots$$

Zu dem Ende setzen wir allgemein

$$(15) \quad (1-\varepsilon)(1-2\varepsilon)\dots(1-\nu\varepsilon) = \sum_{\lambda=0}^{\nu} (-1)^\lambda a_\lambda^\nu \varepsilon^\lambda$$

und haben nach (13) und (14) [man beachte, daß nach (15) $\lambda \leq \nu$ ist]

$$(16) \quad \Phi_\lambda = (-1)^\lambda \sum_{\nu=\lambda}^{\infty} (-1)^\nu \frac{a_\lambda^\nu}{(\nu+1)! \nu!} \sigma^\nu.$$

Die a_λ^ν sind nach (15) gleich der Summe aller Produkte von je λ Elementen (ohne Wiederholungen) aus der Reihe der Zahlen $1, 2, \dots, \nu$. Sie lassen sich rekurrent aus den Potenzsummen

$$(17) \quad s_n^\nu = 1^n + 2^n + \dots + \nu^n$$

berechnen, mittels der Newtonschen Formeln (in denen der gemeinsame obere Index ν bei den a und s hinzuzudenken ist):

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} a_1 - s_1 &= 0 \\ 2a_2 - a_1 s_1 + s_2 &= 0 \\ 3a_3 - a_2 s_1 + a_1 s_2 - s_3 &= 0 \\ \dots &\dots \end{aligned} \right.$$

Die s_n hängen ihrerseits mit den Bernoullischen Zahlen zusammen. Wir brauchen nur die ersten drei:

$$(19) \quad s_1 = \frac{\nu(\nu+1)}{2}, \quad s_2 = \frac{\nu(\nu+1)(2\nu+1)}{6}, \quad s_3 = \left(\frac{\nu(\nu+1)}{2}\right)^2, \dots$$

Aus (18) und (19) folgt

$$(20) \quad \left\{ \begin{array}{l} a_1 = \frac{\nu(\nu+1)}{2} \\ a_2 = \frac{\nu(\nu+1)(\nu-1)(3\nu+2)}{24} \\ a_3 = \frac{\nu^3(\nu+1)^3(\nu-1)(\nu-2)}{48} \\ \dots \end{array} \right.$$

Wir fügen noch den Wert von a_0 hinzu, der sich unmittelbar aus der Definitionsgleichung (15) ergibt:

$$(20a) \quad a_0 = 1.$$

Hieraus und aus der für $\lambda = 0$ geschriebenen Gl. (16) folgt nun

$$\Phi_0 = \sum_{\nu=0}^{\infty} (-1)^{\nu} \frac{\sigma^{\nu}}{\nu!(\nu+1)!}.$$

Setzt man hier

$$(21) \quad \sigma = \left(\frac{z}{2}\right)^2, \quad z = 2\sqrt{\sigma}$$

und beachtet die Fußnote von S. 60, so hat man

$$(22) \quad \Phi_0 = \frac{2}{z} J_1(z).$$

Für $\lambda = 1$ liefert (16) mit dem Werte von a_1 aus (20):

$$\Phi_1 = -\frac{1}{2} \sum_{\nu=1}^{\infty} (-1)^{\nu} \frac{\sigma^{\nu}}{\nu!(\nu-1)!} = \frac{\sigma}{2} \sum_{\nu=0}^{\infty} (-1)^{\nu} \frac{\sigma^{\nu}}{(\nu+1)! \nu!}.$$

Dies bedeutet aber nach der genannten Fußnote soviel wie

$$(23) \quad \Phi_1 = \frac{z}{4} J_1(z).$$

Indem wir zu $\lambda = 2$ übergehen, schreiben wir bequemerweise den Wert von a_2 aus (20) folgendermaßen um:

$$a_2 = \frac{\nu(\nu+1)}{24} (3\nu(\nu-1) + 2\nu-2).$$

Einsetzen in (16) liefert

$$\begin{aligned}\Phi_2 &= \frac{1}{24} \left\{ 3 \sum_2^{\infty} (-1)^{\nu} \frac{\sigma^{\nu}}{(\nu-2)!(\nu-1)!} + 2 \sum_2^{\infty} (-1)^{\nu} \frac{\sigma^{\nu}}{(\nu-1)!(\nu-1)!} \right. \\ &\quad \left. - 2 \sum_2^{\infty} (-1)^{\nu} \frac{\sigma^{\nu}}{\nu!(\nu-1)!} \right\} \\ &= \frac{1}{24} \left\{ 3 \sigma^3 \sum_0^{\infty} (-1)^{\nu} \frac{\sigma^{\nu}}{\nu!(\nu+1)!} - 2 \sigma \sum_1^{\infty} (-1)^{\nu} \frac{\sigma^{\nu}}{\nu! \nu!} \right. \\ &\quad \left. + 2 \sigma \sum_1^{\infty} (-1)^{\nu} \frac{\sigma^{\nu}}{\nu!(\nu+1)!} \right\}.\end{aligned}$$

In den beiden letzten Summen können wir die unteren Grenzen 1 auf 0 heruntersetzen, weil sich die dadurch entstehenden Zusatzglieder gegenseitig kompensieren. Wir erhalten dann

$$(24) \quad \Phi_2 = \frac{1}{24} \left\{ 3 \sigma^3 \frac{2}{z} J_1(z) - 2 \sigma J_0(z) + 2 \sigma \frac{2}{z} J_1(z) \right\}.$$

Im Falle $\lambda = 3$ schreiben wir zunächst den Wert (20) für a_3 so um:

$$a_3 = \frac{1}{48} (\nu+1) \nu^3 (\nu-1) (\nu-2) \{\nu-1+2\}$$

und bekommen nach (16)

$$\begin{aligned}\Phi_3 &= -\frac{1}{48} \left\{ \sum_3^{\infty} (-1)^{\nu} \frac{\sigma^{\nu}}{(\nu-3)!(\nu-2)!} + 2 \sum_3^{\infty} (-1)^{\nu} \frac{\sigma^{\nu}}{(\nu-3)!(\nu-1)!} \right\} \\ &= -\frac{\sigma^3}{48} \left\{ \sum_0^{\infty} (-1)^{\nu} \frac{\sigma^{\nu}}{\nu!(\nu+1)!} + 2 \sum^{\infty} (-1)^{\nu} \frac{\sigma^{\nu}}{(\nu!(\nu+2)!)} \right\} \\ &= -\frac{\sigma^3}{48} \left\{ \frac{z}{2} J_1(z) + 2 J_3(z) \right\}\end{aligned}$$

oder auch mit Benutzung einer Rekursionsformel für die Besselschen Funktionen

$$(25) \quad \Phi_3 = \frac{\sigma^3}{48} \left\{ \frac{z}{2} J_1(z) - 2 J_0(z) + \frac{4}{z} J_1(z) \right\}.$$

In ähnlicher Weise finden wir

$$(26) \quad \left\{ \Phi_4 = \frac{1}{5760} \left\{ (15 \sigma^4 + 40 \sigma^3 + 72 \sigma^2 - 48 \sigma) \frac{2}{z} J_1(z) \right. \right. \\ \left. \left. + (-60 \sigma^3 - 48 \sigma^2 + 48 \sigma) J_0(z) \right\} \right\}.$$

Unsere Aufgabe ist nun, aus der gleich Null gesetzten Entwicklung (14) σ als Funktion von ε zu berechnen. Wir beschränken uns zunächst auf die Glieder zweiter Ordnung

$$(27) \quad \Phi(\varepsilon, \sigma) = \Phi_0 + \varepsilon \Phi_1 + \varepsilon^2 \Phi_2 = 0$$

und machen für die Wurzel σ in gleicher Näherung den Ansatz

$$(27a) \quad \sigma = \sigma_0 + \sigma_1 + \sigma_2,$$

wo σ_0 von der nullten Ordnung, σ_1 und σ_2 von der ersten und zweiten Ordnung in ε sein soll.

Als Vorbereitung entwickeln wir

$$\begin{aligned} \Phi_0(\sigma_0 + \sigma_1 + \sigma_2) &= \Phi_0(\sigma_0) + \Phi_0'(\sigma_0)(\sigma_1 + \sigma_2) + \frac{1}{2} \Phi_0''(\sigma_0) \sigma_1^2, \\ \varepsilon \Phi_1(\sigma_0 + \sigma_1 + \sigma_2) &= \varepsilon \{ \Phi_1(\sigma_0) + \Phi_1'(\sigma_0) \sigma_1 \}, \\ \varepsilon^2 \Phi_2(\sigma_0 + \sigma_1 + \sigma_2) &= \varepsilon^2 \Phi_2(\sigma_0). \end{aligned}$$

Einsetzen in (27) und Nullsetzen der Glieder gleicher Größenordnung liefert der Reihe nach die erforderlichen Gleichungen zur Bestimmung von σ_0 , σ_1 , σ_2 , nämlich:

$$(28) \quad \varepsilon^0 \dots \Phi_0(\sigma_0) = 0,$$

$$(29) \quad \varepsilon^1 \dots \Phi_0'(\sigma_0) \sigma_1 + \varepsilon \Phi_1(\sigma_0) = 0,$$

$$(30) \quad \varepsilon^2 \dots \Phi_0'(\sigma_0) \sigma_2 + \frac{1}{2} \Phi_0''(\sigma_0) \sigma_1^2 + \varepsilon \Phi_1'(\sigma_0) \sigma_1 + \varepsilon^2 \Phi_2(\sigma_0) = 0.$$

Aus (28) folgt nach (22) und (21)

$$(31) \quad J_1(z_0) = 0, \quad \sigma_0 = \left(\frac{z_0}{2} \right)^2 = 3,67.$$

Hier haben wir für z_0 natürlich die erste Wurzel von J_1 , nämlich $z_0 = 3,832$ benutzt. (29) liefert nun, da $\Phi_1(\sigma_0)$ nach (23) verschwindet:

$$(32) \quad \sigma_1 = 0.$$

Daraufhin vereinfacht sich (30) zu

$$\Phi_0'(\sigma_0) \sigma_2 + \varepsilon^2 \Phi_2(\sigma_0) = 0$$

und gibt mit den für $z = z_0$ vereinfachten Werten (24) und (22) von Φ_2 und Φ_0' :

$$(33) \quad \sigma_2 = \frac{\varepsilon^2}{12} \sigma_0^2 \frac{J_0 z_0}{J_1'(z_0)} = \frac{\varepsilon^2}{12} \sigma_0^2,$$

letzteres wegen des Zusammenhanges $J_1 = -J_0'$ und wegen der Beziehung $J_1' = -J_0'' = +J_0$.

Im ganzen hat man nach (27a)

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\varepsilon^2}{12} \sigma_0^2 = 3,67 + 1,12 \varepsilon^2$$

oder auch mit Rücksicht auf die Bedeutung (12) von σ und ε :

$$(34) \quad r_0 = 1,835 + \frac{0,56}{n^2} = 1,835 - 1,12 W.$$

Damit haben wir nicht nur den schon in unserer Tabelle angegebenen Kurvenpunkt $r_0 = 1,835$ für $W = 0$, sondern auch die

Tangente in diesem Punkte bestimmt. Sie hat die in der Abbildung eingezeichnete Neigung

$$(34a) \quad \frac{dW}{dr_0} = -0,89.$$

Wir haben noch, in Vervollständigung der Gl. (27) und (27a) die nächsten beiden Näherungen berechnet und dabei gefunden:

$$\sigma_3 = 0, \quad \sigma_4 = \frac{\varepsilon^4}{24} \sigma_0^3 \left(\frac{11}{30} \sigma_0 - \frac{1}{5} \right).$$

Die hiernach ergänzte Gl. (34) wird

$$(35) \quad r_0 = 1,835 - 1,12 W + 1,28 W^2.$$

Auf Grund dieser Näherung ist die in der Abbildung punktiert eingezeichnete Krümmungsparabel bestimmt.

Das Verschwinden der Korrekturen σ_1 und σ_3 hat seinen physikalischen Grund offenbar darin, daß $\varepsilon = \frac{1}{n}$ für $W > 0$ imaginär wird, während unsere Kurve (W, r_0) reell sein muß. Letzteres wird eben dadurch erreicht, daß in der Entwicklung (27a) die Glieder ungerader Ordnung $\sigma_1, \sigma_3, \dots$ verschwinden.

Es wäre analytisch interessant, den Zusammenhang zwischen der konfluenten hypergeometrischen Funktion bei unendlich wachsendem Parameter α einerseits und den Besselschen Funktionen andererseits, der hier nur für unsere besonderen Zwecke untersucht wurde, allgemein zu studieren.

Zusammenfassung

Statt mit den „natürlichen“ Randbedingungen von Schrödinger wird der Grundzustand des Wasserstoffatoms mit der „künstlichen“ Randbedingung $\psi = 0$ für $r = r_0$ behandelt, die man sich durch einen an der Stelle $r = r_0$ gelegenen, unendlich hohen und unendlich steilen Potentialwall erzwungen denken kann. Die Eigenfunktion wird durch eine konfluente, nicht abbrechende hypergeometrische Reihe gegeben, die Energie wird als Funktion von r_0 dargestellt. Das Elektron ist an den Kern gebunden ($W < 0$) für $r_0 > 1,835a$ (a = Wasserstoffradius); für $r_0 < 1,835a$ ist die Kernbindung durch die Wirkung des Potentialwalles aufgehoben ($W > 0$). Für die Umgebung der Stelle $W = 0$ werden Eigenfunktion und Eigenwert durch Besselsche Funktionen approximiert.

München, Institut für theoretische Physik der Universität.

(Eingegangen 16. Februar 1938)

Über die Diracschen Magnetpole

Von P. Joruaan

Bekanntlich hat Dirac¹⁾ gezeigt, daß die quantenmechanischen Gesetze keiner wesentlichen Abänderung bedürftig wären, wenn neben der elektrischen Elementarladung e auch eine elementare magnetische Einfachpolstärke vom Betrage

$$(1) \quad \sigma = \frac{hc}{4\pi e}$$

bestände. Die Vermutung, daß es solche Magnetpole gäbe, ist mit großer Skepsis aufgenommen worden. Inzwischen aber hat sich die Zahl der uns bekannten Elementarteilchen so erheblich vermehrt, daß man vielleicht jetzt eher geneigt sein wird, die Diracpole als eine ernsthafter Prüfung würdige Möglichkeit anzusehen. Es soll deshalb im folgenden eine diesbezügliche Frage näher untersucht werden.

Wir betrachten die Wellenfunktion φ eines (einzelnen) Elektrons in einem Raume, dessen durch ein Viererpotential V, \mathfrak{A} beschreibbare elektromagnetische Feldstärken $\mathfrak{E}, \mathfrak{H}$ teilweise von einigen — als unendlich schwer und an definierten Orten ruhend vorgestellten — positiven und negativen Magnetpolen herrühren mögen.

Nach Dirac soll nun ein System von „Knotenlinien“ gezogen werden derart, daß von jedem positiven Pol eine derartige Linie ausgeht, welche entweder in einem negativen Pol endigt, oder ins Unendliche führt. Umgekehrt soll in jedem negativen Pol eine Knotenlinie endigen.

Da diese Kurven nun bloße Hilfslinien für die noch zu besprechenden Konstruktionen sind, so müssen alle physikalischen Aussagen der Theorie *von der speziellen Wahl dieser Knotenlinien unabhängig* sein. Daß das tatsächlich der Fall sei, war bisher unbewiesen, und soll im folgenden gezeigt werden.

Man muß nach dem Gesagten auch noch beliebige in sich geschlossene Knotenlinien hinzufügen können; und es dürfen auch z. B. von einem positiven Pol n Knotenlinien ausgehen, indem dort zugleich $n - 1$ endigen.

1) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A. **133**. S. 60. 1931.

Dieses Kurvensystem spielt nun eine Rolle 1. für die Konstruktion des Vektorpotentials \mathfrak{A} ; 2. für φ .

Für \mathfrak{A} ist auf den Knotenkurven eine Singularität zuzulassen; außerhalb dieser Kurven soll \mathfrak{A} dagegen überall regulär sein. Ferner soll φ — abgesehen von der Möglichkeit einer Eichtransformation — jedenfalls außerhalb der Knotenlinien *eindeutig* sein: dies ist die Forderung, aus der die Diracsche Bedingung (1) erfolgt.

Die Konstruktion von \mathfrak{A} ergibt sich auf anschauliche Weise so, daß man die Knotenlinien als unendlich dünne gewöhnliche Magnete auffaßt. Das von einem am Orte $\mathbf{r} = 0$ befindlichen magnetischen *Dipol* des Momentes $m d\mathbf{s}$ erzeugte Magnetfeld

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} d\zeta &= \frac{m d\mathbf{s}}{r^3} - 3 \frac{m (d\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{r}}{r^5} \\ &= \text{grad} \frac{m d\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}}{r^3} \\ &= - \text{grad} \left(m d\mathbf{s} \cdot \text{grad} \frac{1}{r} \right) \end{aligned} \right.$$

ist offenbar die Rotation des Vektorpotentials

$$(3) \quad d\mathfrak{A} = m \frac{[\mathbf{r}, d\mathbf{s}]}{r^3}.$$

Für den Fall zweier Pole, eines positiven A und eines negativen B , bekommen wir also das Vektorpotential \mathfrak{A} in der Form:

$$(4) \quad \mathfrak{A} = -m \int_A^B \frac{[\mathbf{r} - \mathbf{r}', d\mathbf{s}]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3},$$

wo $d\mathbf{s}$ das Element der von A nach B führenden Knotenlinie, \mathbf{r}' der Ort von $d\mathbf{s}$, und \mathbf{r} der Aufpunkt ist.

Man verifiziert an (4) natürlich unmittelbar, daß $\text{rot } \mathfrak{A}$ das von zwei Einzelpolen erzeugte Magnetfeld ist:

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} \text{rot } \mathfrak{A} &= -m \int_A^B \text{rot} \frac{[\mathbf{r} - \mathbf{r}', d\mathbf{s}]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} \\ &= m \text{grad} \int_A^B d\mathbf{s} \cdot \text{grad} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &= -m \text{grad} \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_A|} - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_B|} \right). \end{aligned} \right.$$

Dabei spielt m die Rolle der Polstärke.

Ferner sieht man aber, daß (4) ganz analog dem *Biot-Savart-schen Gesetz* ist; und dies führt unmittelbar zur Beantwortung der Frage, welchen Beitrag \mathfrak{A}_0 eine in sich geschlossene Knotenlinie zum Vektorpotential \mathfrak{A} liefert.

Bekanntlich ist das von einem *geschlossenen Stromkreis* gelieferte Magnetfeld (auf Grund der Äquivalenz mit einem magnetischen Blatt) als *Gradient* eines skalaren Potentials $V^{(m)}$ darstellbar, welches überall außerhalb der Stromkurve regulär, aber längs dieser *verzweigt* ist; bei einer Stromstärke J ist dies skalare Potential außerhalb der Stromkurve *vieldeutig* in dem Sinne, daß an einem Orte \mathbf{r} neben einem Werte $V_0^{(m)}$ auch alle Werte

$$(6) \quad V_0^{(m)} + n \cdot 4\pi \frac{J}{c}$$

mit ganzzahligem n angenommen werden.

Angewandt auf unser jetziges Problem ergibt das offenbar: \mathcal{V}_0 ist Gradient einer längs der Knotenlinie verzweigten, sonst regulären Ortsfunktion Ψ_0 , die am Orte \mathbf{r} neben einem Werte Ψ_{00} auch alle Werte

$$(7) \quad \Psi_0 = \Psi_{00} + n \cdot 4\pi m$$

annimmt.

Die somit gefundene Struktur von

$$(8) \quad \mathcal{V}_0 = \text{grad } \Psi_0$$

ergibt unmittelbar den gesuchten Beweis für die Unabhängigkeit aller physikalischen Aussagen der Theorie von der speziellen Wahl der Knotenlinien. Auf Grund von (8) können wir zunächst die Hinzufügung von \mathcal{V}_0 zum ursprünglichen \mathcal{A} als speziellen Fall einer *Eichtransformation*

$$(9) \quad \begin{cases} \mathcal{A}' = \mathcal{A} + \text{grad } \Psi, \\ \varphi' = \varphi e^{\frac{2\pi i}{h} \frac{e\Psi}{c}} \end{cases}$$

auffassen. Die Forderung, daß auch mit der nichteindeutigen Funktion $\Psi = \Psi_0$ die Wellenfunktion φ *eindeutig* bleiben soll, ergibt dann nach (7) die Diracsche Bedingung (1) für den zulässigen Wert σ von m ; bei Zugrundelegung dieses Wertes ist aber tatsächlich die Hinzufügung von \mathcal{V}_0 nichts anderes mehr, als eine φ *eindeutig* lassende Eichtransformation. Da jede zulässige Änderung des Systems der Knotenlinien offenbar durch sukzessive Hinzufügung von geschlossenen Knotenlinien bewerkstelligt werden kann, ist hiermit der Beweis abgeschlossen.

Allerdings ist die *Eindeutigkeit* von φ nur außerhalb der Knotenlinien gewahrt; dagegen ist auf den Knotenlinien selber die Phase von φ *unbestimmt*. Dirac hat deshalb die weitere Forderung aufgestellt, daß φ auf den Knotenlinien *verschwinden* solle. Eine scheinbare Rechtfertigung erfuhr diese Forderung dadurch, daß sie

tatsächlich erfüllt werden konnte in dem von Dirac und Tamm¹⁾ behandelten Beispiel der Bewegung eines Elektrons im Felde eines bei $r = 0$ ruhenden Magnetpols — unter Abwesenheit weiterer Felder — *sofern* man als Knotenlinie eine von $r = 0$ ausgehende Halbgerade wählt. Diese Erfüllungsmöglichkeit der Diracschen Forderung „ $\varphi = 0$ auf den Knotenlinien“ ist jedoch von sehr zufälliger Art, wesentlich mitbedingt durch die hochgradige Entartung dieses kugelsymmetrischen Problems.

Der von Grönblom unternommene Versuch, die Unabhängigkeit der physikalischen Resultate von der speziellen Wahl der Knotenlinien zu beweisen unter *Aufrechterhaltung* der Diracschen Forderung $\varphi = 0$, konnte aus diesem Grunde nur in eingeschränktem Umfang gelingen²⁾.

Das zum Dirac-Tammischen Beispiel (Feld $\mathfrak{H} = \frac{m r}{r^3}$) gehörige Vektorpotential bekommt man aus (4), indem man A nach $r = 0$ und B ins Unendliche verlegt, wobei als Integrationsweg (Knotenlinie) etwa die positive x -Achse genommen werde.

In der x, y -Ebene $z = 0$ wird dann offenbar $\mathfrak{A}_x = \mathfrak{A}_y = 0$, und

$$(10) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{A}_z &= m y \int_0^\infty \frac{d\xi}{\sqrt{y^2 + (x - \xi)^2}} \\ &= \frac{m}{y} \left\{ 1 + \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} \right\}. \end{aligned} \right.$$

Allgemein haben wir mithin $\mathfrak{A}_x = 0$ und

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{A}_y &= -m \frac{z}{r} \cdot \frac{1}{r - x}, \\ \mathfrak{A}_z &= m \frac{y}{r} \cdot \frac{1}{r - x}; \end{aligned} \right.$$

und das ergibt die von Dirac und Tamm behandelte Wellengleichung.

Die Kugelsymmetrie des Problems fordert natürlich eine entsprechende Kugelsymmetrie aller physikalischen Resultate; insbesondere muß die Summe der Absolutquadrate aller derjenigen normierten Eigenfunktionen, die zu ein und demselben Eigenwert der Energie gehören, kugelsymmetrisch sein. Daß das der Fall ist,

1) Jg. Tamm, Ztschr. Phys. 71. S. 141. 1931.

2) B. Grönblom, Ztschr. Phys. 98. S. 283. 1935. Herr Grönblom äußerte damals bereits mündlich die Überzeugung, daß die Diracsche Forderung $\varphi = 0$ im allgemeinen nicht durchführbar sei.

bestätigt man sogleich an den zwei linear unabhängigen winkelabhängigen Faktoren, die zu verschwindendem Drehimpuls gehören, und welche in Polarkoordinaten

$$(12) \quad \cos \frac{1}{2} \Theta \text{ und } \sin \frac{1}{2} \Theta \cdot e^{i\omega}$$

($\cos \Theta = -\frac{x}{r}$; $\operatorname{tg} \omega = \frac{y}{z}$) gehören. Allgemein ergibt es sich an Hand der Tammschen Resultate.

Die Vertrauenswürdigkeit der Theorie erhöht sich durch den Umstand, daß die obigen, zunächst auf den nichtrelativistischen Fall und ruhende Magnetpole beschränkten Betrachtungen sich ohne weiteres vierdimensional auf bewegte Magnetpole verallgemeinern lassen.

Wir werden nämlich sowohl vom Viererpotential Φ_k , als auch von der Wellenfunktion φ Regularität verlangen mit Ausnahme von Kurven (Knotenlinien) des dreidimensionalen Raumes (und mit Ausnahme der Orte punktförmiger Elementarteilchen). Auf den Knotenlinien kann die Phase von φ unbestimmt werden; im übrigen ist φ eindeutig bestimmt — kann aber natürlich durch Eichtransformation hinsichtlich der Phase abgeändert werden. Das Viererpotential muß die Gestalt

$$(13) \quad \Phi_k = \Phi_k^0 + \operatorname{grad} \Phi$$

haben, wo die Φ_k^0 überall (abgesehen von elektrischen und magnetischen Ladungspunkten) regulär sind, Φ dagegen auf Knotenlinien verzweigt sein kann, derart, daß außerhalb der Knotenlinien eine

Vieldeutigkeit von Φ in solcher Art entsteht, daß $e^{\frac{2\pi i}{h} \frac{e}{c} \Phi}$ wiederum eindeutig (außerhalb der Knotenlinien) bleibt.

Rostock, Physikalisches Institut, Theoretische Abteilung.

(Eingegangen 17. Januar 1938)

Zur Thermodynamik der Supraleitung

Von M. v. Laue

(Mit 1 Abbildung)

§ 1. Einleitung

Thermodynamische Studien¹⁾, den Übergang vom supraleitenden zum normalen Zustande und den Einfluß des Magnetismus darauf betreffend, sind nicht neu. Wenn diese Veröffentlichung die Frage wieder aufnimmt, so geschieht es nicht, weil dabei über den Übergang eines zylindrischen Körpers im longitudinalen Felde Neues herauskäme, sondern, weil sie vielleicht auf den Fall eines beliebig geformten Körpers in einem beliebigen Magnetfeld ein klareres Licht wirft, und weil sie wohl die Bedingungen, unter denen alle derartigen Betrachtungen stehen, deutlicher hervorhebt. Schließlich kann sie auch unter Rückgriff auf Londons Elektrodynamik der Supraleitung²⁾ die Messungen von Pontius³⁾ an dünnsten Bleidrähten über den Anstieg des magnetischen Schwellenwertes mit abnehmender Dicke deuten. Dies mag das Unterfangen rechtfertigen.

Es handelt sich hier um das Gleichgewicht zwischen festen, beliebige Spannungen enthaltenden Phasen. Durch die örtliche Veränderlichkeit der Kräfte zwischen diesen unterscheidet sich das Problem von jenem oft behandelten, bei welchem zwei Festkörper, jeder unter allseitig gleichem Druck stehend, sich vermittle einer sie lösenden Flüssigkeit oder einer Gasphase ineinander umwandeln können. Unser Problem habe ich in der thermodynamischen Literatur bis auf Lord Kelvin zurück vergeblich gesucht. Das beruht

1) Die erste thermodynamische Bemerkung zur Supraleitung stammt wohl aus einer Anmerkung von Rutgers zu einer Veröffentlichung von P. Ehrenfest, Comm. Leiden Suppl. 75b. 1933. Einen wirklichen Beweis der „Rutgerschen Gleichung“ gab erst C. J. Gorter, Arch. Musée Teyler (3) 7. S. 378. 1933 und Nature 132. S. 931. 1933. Vgl. auch C. J. Gorter u. H. Casimir, Physica 1. S. 306. 1934; C. J. Gorter, Arch. Musée Teyler (3) 8. S. 115. 1936, sowie Anm. 2.

2) F. London, Une conception nouvelle de la supraconductibilité, Paris 1937; F. London, Nature 140. S. 796 u. 834. 1937; über die Vorgeschichte dieser Theorie vgl. auch F. London, Physica 3. S. 450. 1936. Anm. auf S. 452.

3) R. B. Pontius, Nature 139. S. 1065. 1937, benutzt Bleidrähte von einigen μ Dicke bei 4,2°K im longitudinalen Feld.

jedenfalls auf einer sachlichen Schwierigkeit, auf die wir weiter unten stoßen werden, und die im Supraleitungsfalle zufällig fortzufallen scheint. Der Frage am nächsten kommt noch Gibbs¹⁾ in einer Abhandlung, welche den thermodynamischen Einfluß beliebiger Spannungen in einem Festkörper behandelt, den eine flüssige oder Gasphase berührt. Ihr kann das Folgende manchen Zug entleihen; z. B. auch den Rückgriff auf die allgemeine Gleichgewichtsbedingung:

$$(1) \quad T \delta S - \delta U + A \leq 0$$

[T die räumlich konstante Temperatur, S die Entropie des Systems, U die Energie und A die Arbeit, welche dem System bei der Zustandsänderung δ zufließt²⁾].

Dabei bringt es uns wesentliche Erleichterung, daß die magnetischen Eigenschaften der in Frage kommenden Substanzen temperaturunabhängig sind. Normalleitend haben sie mit der hier erforderlichen Genauigkeit die Permeabilität 1, supraleitend enthalten sie überhaupt kein Magnetfeld³⁾. Die schon genannte Elektrodynamik Londons führt nun eine neue, den Supraleiter kennzeichnende Konstante ein; von ihr wissen wir bisher kaum die Größenordnung. Wir setzen sie hier willkürlich als ebenfalls unabhängig von der Temperatur voraus. Ob sich dies und Londons Theorie überhaupt bewährt, ist Zukunftsfrage.

Die Erleichterung besteht nun darin, daß dann — und nur dann — die Entropie vom Magnetfeld unbeeinflusst bleibt⁴⁾. Zwar bringt dies zur Energie einen Zusatz, aber rein additiv. Läßt man ihn fort, versteht somit unter Energie den Wert ohne Magnetfeld, so besteht die einzige Feldwirkung, die zu betrachten ist, in ponderomotorischen Kräften und deren Arbeit A . Neben unseren Betrachtungen einher geht dann noch eine Energiebilanz des Magnetfeldes für sich, die uns dabei ebensowenig angeht, wie die Energie-

1) J. Willard Gibbs, Thermodynamische Studien, deutsch von W. Ostwald, Leipzig 1892. S. 219 ufs. „Die Bedingungen inneren und äußeren Gleichgewichts für feste Körper in Berührung mit Flüssigkeiten unter Berücksichtigung aller möglichen Zwangszustände des festen Körpers“. Die Gibbs'sche Form der Gleichgewichtsbedingung stellt nur eine leichte Abwandlung von 1) dar.

2) M. Planck, Thermodynamik. Berlin u. Leipzig 1930. Gl. (70); dort handelt es sich um wirklich eintretende Vorgänge, daher der Unterschied, daß dort $T \delta S - \delta U + A \geq 0$ steht.

3) W. Meissner u. R. Ochsenfeld, Naturw. 21. S. 787. 1933; Ztschr. f. techn. Phys. 15. S. 507. 1934; W. Meissner, Phys. Ztschr. 35. S. 931. 1934; W. Meissner u. F. Heidenreich, Phys. Ztschr. 37. S. 449. 1936.

4) Vgl. z. B. M. Abraham, Theorie der Elektrizität, Neubearbeitet von R. Becker, Bd. I. Leipzig 1932. § 75.

bilanz des Schwerfeldes, falls wir dessen Einfluß auf thermodynamische Vorgänge untersuchten.

Selbstverständlich kann man auch anders verfahren und die magnetische Energie in die Betrachtung einbeziehen. Im Geltungsbereich der Maxwellschen Theorie denkt man sich zweckmäßig das Feld als zu dem betrachteten System gehörend und durch Ströme erzeugt und verwendet den Satz, daß dann die vom Felde geleistete Arbeit A gleich der Zunahme δU_m der magnetischen Energie U_m des gesamten Feldes (nicht nur des im betrachteten Körper liegenden Teils) ist. Die Voraussetzung dafür, Konstanz der Stromstärke in jedem Stromfaden, oder bei Flächenströmen für jedes Stromband, ist erfüllt, wenn wir wie in § 2 die Grenzflächen beider Phasen bei der Umwandlung unverändert verrückt denken. Beide Energiebeträge, A und δU_m , müssen bekanntlich die elektromotorischen Kräfte, welche die Ströme konstant halten, als Arbeit $2A$ aufbringen. Angewandt auf das materielle System und das ganze Magnetfeld tritt also an die Stelle von (1):

$$(1a) \quad T\delta S - \delta(U + U_m) + 2A \leq 0 \quad \text{oder} \quad T\delta S - \delta U + \delta U_m \leq 0,$$

was wegen $A = \delta U_m$ auf dasselbe hinaus kommt wie (1)¹⁾.

Für Londons Elektrodynamik ist dieser Satz nicht bewiesen. Er beruht ja auf dem Ansatz $\frac{1}{c} [i, \mathfrak{H}]$ für die ponderomotorische Kraft des Magnetfeldes \mathfrak{H} auf den Strom der Dichte i ; diese Kraft wirkt im Inneren des Supraleiters nach London nicht²⁾. Deswegen müssen wir in § 3 auf (1) zurückgreifen³⁾.

§ 2. Die Gleichgewichtsbedingungen ohne Rücksicht auf eine Übergangsschicht

Grenzt ein Supraleiter (Phase 1) an einen normalen Leiter (Phase 2) oder den leeren Raum, so hat er selbstverständlich eine

1) Es gibt drittens noch die Möglichkeit, zwar die magnetische Energie, welche im materiellen System liegt, dessen Energie zuzurechnen, das zu betrachtende System aber durch eine mit der Oberfläche der Körper zusammenfallende Hülle gedanklich abzuschließen. Der so ausgeschlossene Teil des Magnetfeldes gilt dann als äußerer Mechanismus, der am System Arbeit leistet; diese ist als Pointingscher Energiestrom durch die Hülle zu berechnen. Aber dieser Weg erfordert Kenntnis des elektrischen Feldes, welches bei Änderungen im System und in der magnetischen Feldverteilung entsteht, und scheint mir deshalb nicht leicht gangbar zu sein.

2) Vgl. in der angeführten Broschüre Londons § 6. Wir kommen in § 3 nochmals darauf zurück.

3) Unsere Untersuchung zeigt Berührungspunkte, jedoch nicht Übereinstimmung in den Einzelheiten mit F. London, *Physica* (3) 6. S. 450. 1936, sowie mit K. Mendelssohn u. J. R. Moore, *Phil. Mag.* 21. S. 532. 1936.

Übergangsschicht, in welcher das Magnetfeld allmählich abklingt und die Ströme räumlich verteilt fließen, welche sein Inneres vor dem Felde bewahren. Maxwells Elektrodynamik erlaubt darüber keine Aussage, wohl aber die Londonsche Theorie. In diesem Paragraphen schalten wir alle Erwägungen darüber durch die Festsetzung aus, daß die Grenzschicht sich ohne Änderung ihrer Größe bei der Phasenumwandlung verschiebt. Dann liefert sie nämlich zum δS und δU der Bedingung (1) keinen Beitrag, und die Arbeit A der etwa in ihr angreifenden Kräfte erhalten wir richtig, indem wir sie als Flächenkräfte in Rechnung setzen. Obwohl diese Kräfte für unseren Fall in einem Druck senkrecht zur Oberfläche vom Betrage $\frac{1}{2} H^2$ bestehen, sofern H die magnetische Feldstärke unmittelbar an der Oberfläche bezeichnet, setzen wir zunächst eine Oberflächenkraft beliebiger Richtung vom Betrage \mathfrak{K} pro Flächeneinheit voraus, die aber nun auf Phase 1 wirkt. Außerdem führen wir Volumenkräfte \mathfrak{K} ein, obwohl in den Anwendungen $\mathfrak{K} = 0$ ist.

Die Zustandsvariationen, von denen (1) spricht, sollen nun bestehen

1. in Verrückungen, welche einen Massenpunkt, der sich ursprünglich am Orte x_i ($i = 1, 2, 3$) befand und später nach $x_i + \xi_i$ gelangt ist, nach $x_i + \xi_i + \delta \xi_i$ bringen; die ξ_i fassen wir zum Vektor τ zusammen, die $\delta \xi_i$ dementsprechend zu $\delta \tau$. Der ursprüngliche oder, um mit Gibbs zu reden, Beziehungszustand braucht dabei nicht spannungsfrei zu sein, er kann Eigenspannungen enthalten, die in den unten einzuführenden p_{ik} mitgehalten sind. An der Phasengrenze müssen die Verrückungsvektoren $\delta \tau_1$ und $\delta \tau_2$ übereinstimmen, sofern die Körper nicht gegeneinander gleiten und keine Lücke zwischen ihnen entstehen soll. Verstehen wir unter n_1 und n_2 die jeweils innere Normale der Phase, unter t eine Tangentialrichtung, so drückt sich dies in den Gleichungen aus

$$(2) \quad \delta \tau_{1t} = \delta \tau_{2t}; \quad \delta \tau_{1n} = -\delta \tau_{2n}.$$

Dies gilt zunächst nur bei Fortfall der Phasenumwandlung, d. h. bei Erhaltung der Massen beider Phasen. An der Grenze zwischen dem Normalleiter und dem leeren Raum mag $\delta \tau_2$ Null sein, weil uns die daselbst herrschenden Bedingungen nicht interessieren.

2. in einer Verrückung der Grenzfläche infolge der Phasenumwandlung. Die Vorstellung einer solchen Verrückung macht nicht die mindeste Schwierigkeit, falls eine der angrenzenden Phasen flüssig oder gasförmig ist. Dann bestimmt der feste Körper das Vorrücken, und die andere Phase weicht ihm eben aus. Bei zwei festen Körpern liegt es anders. Im allgemeinen werden sich

zwei feste Phasen im Raumgitter, mindestens aber in der Größe der Gittertranslationen unterscheiden. Wie sie dann unter Wahrung der Stetigkeit ihres Zusammenhanges ineinander übergehen sollen, ist unvorstellbar. Hier liegt die in § 1 angedeutete Schwierigkeit, welche die Behandlung des Problems im allgemeinen unmöglich macht; bei einer solchen Umwandlung muß Zersplitterung in kleine Teile auftreten.

Bei der Umwandlung Supra- in Normalleiter scheint diese Schwierigkeit dadurch fortzufallen, daß beide in Art und Größe der Raumgitter übereinstimmen. Beim Blei wenigstens hat Keesom¹⁾ dies röntgenographisch nachgewiesen und mit einer Genauigkeit von $3 \cdot 10^{-9}$ haben es am Blei und einer Legierung McLennan und Mitarbeiter²⁾ mittels einer Kapazitätsmessung bestätigt; letztere untersuchen gerade den Übergang im Magnetfeld. Wir nehmen dies als allgemeingültig an und müssen dann für die Verschiebung δN_1 der Oberfläche von 1 in Richtung der inneren Normalen n_1 und die der Oberfläche von 2 in Richtung n_2 , δN_2 , fordern:

$$\delta r_{1n} + \delta N_1 = -(\delta r_{2n} + \delta N_2).$$

Nun verlangt aber die vorausgesetzte Unveränderlichkeit der Dichte:

$$(3) \quad \delta N_1 = -\delta N_2,$$

also bleiben auch jetzt die Gl. (2) in Kraft.

Laut Definition der Entropie ist ihre Änderung δs , bezogen auf Masseneinheit, und die Energieänderung δu durch die Beziehung verknüpft:

$$(4) \quad T \delta s = \delta u + v \sum_{ik} p_{ik} \delta \frac{\partial \xi_i}{\partial x_k}.$$

v bedeutet hier das spezifische Volumen im Beziehungszustand, nach Voraussetzung beiden Phasen gemeinsam, $d\tau$ in den folgenden Gleichungen ein Volumenelement im gleichen Zustand, $d\sigma$ ein Oberflächenelement. Die gesamte Entropie des Systems setzt sich aus diesen Änderungen zusammen; jedoch kommen hinzu Änderungen wegen Phasenumwandlung:

$$(5) \quad T \delta S = \int_{1+2} (\delta u + v \sum p_{ik} \delta \frac{\partial \xi_i}{\partial x_k}) \frac{d\tau}{v} - T \int_s \frac{\delta N d\sigma}{v}.$$

Die Raumintegrale sind, wie der Index $1+2$ andeutet, über beide Phasen auszudehnen, das Oberflächenintegral über die Oberflächen beider Phasen, d. h. über die gemeinsame sowohl als über die

1) W. H. Keesom u. H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leiden 174 b. 1924.

2) J. C. McLennan, J. F. Allen u. J. O. Wilhelm, Transact. Roy. Soc. of Canada (3) 25. Sect. III. S. 1. 1931.

Grenze der Phase 1 gegen leeren Raum¹⁾. Ähnlich berechnet sich die Änderung der Gesamtenergie:

$$(6) \quad \delta U = \int_{1+2} \delta u \frac{d\tau}{v} - \int_{1+2} u \frac{\delta N d\sigma}{v}.$$

Für die Arbeit A aber gilt:

$$(7) \quad A = \int_{1+2} (\mathfrak{E} \delta \mathbf{r}) \frac{d\tau}{v} + \int_1 [\mathfrak{E}_n (\delta \mathbf{r}_n + \delta N) + \mathfrak{E}_t \delta \mathbf{r}_t] d\sigma,$$

also ist

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} T \delta S - \delta U + A &= \int_{1+2} \left(v \sum p_{ik} \delta \frac{\delta \xi_i}{\delta x_k} + \sum \mathfrak{E}_i \delta \xi_i \right) \frac{d\tau}{v} \\ &+ \int_{1+2} (u - T s) \delta N \frac{d\sigma}{v} \\ &+ \int_1 [\mathfrak{E}_n (\delta \mathbf{r}_n + \delta N) + \mathfrak{E}_t \delta \mathbf{r}_t] d\sigma. \end{aligned} \right.$$

Die Flächenintegrale mit dem Index 1 beziehen sich nur auf die Oberfläche des Supraleiters; an der Fläche des Normalleiters greift, wie gesagt, keine Kraft an.

Die bekannte partielle Integration verwandelt nun das Raumintegral in ein anderes, wobei das Oberflächenintegral mitentsteht:

$$\begin{aligned} - \int_{1+2} \sum p_{ik} \cos(n x_k) \delta x_i d\sigma &= - \int_{1+2} (\mathbf{p}_n \delta \mathbf{r}) d\sigma \\ &= - \int_{1+2} (\mathbf{p}_{nt} \delta \mathbf{r}_t + \mathbf{p}_{nn} \delta \mathbf{r}_n) d\sigma, \end{aligned}$$

in welchem die den Spannungen entsprechende Oberflächenkraft \mathbf{p}_n mit der tangentiellen Komponente \mathbf{p}_{nt} und der Normalkomponente \mathbf{p}_{nn} auftritt. Unter Berücksichtigung der Grenzbedingungen (2) und (3) findet man so:

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} T \delta S - \delta U + A &= \int_{1+2} \sum_i \left(\mathfrak{E}_i - v \sum_k \frac{\partial p_{ik}}{\partial x_k} \right) \delta x_i \frac{d\tau}{v} \\ &+ \int_{1+2} (\mathfrak{E}_t - \mathbf{p}_{nt}^{(1)} - \mathbf{p}_{nt}^{(2)}) \delta \mathbf{r}_t d\sigma \\ &+ \int_{1+2} (\mathfrak{E}_n - \mathbf{p}_{nn}^{(1)} + \mathbf{p}_{nn}^{(2)}) \delta \mathbf{r}_n d\sigma \\ &+ \int_{1+2} \left[\left(\frac{u_1 - T s_1}{v} + \mathfrak{E}_n \right) - \frac{u_2 - T s_2}{v} \right] \delta N_1 d\sigma. \end{aligned} \right.$$

1) Für die Grenze des Normalleiters gegen leeren Raum fällt es fort.

Die Gleichgewichtsbedingung (1) verlangt nun, da die Verrückungen δr überall jeder Richtung fähig sind, die $\delta \xi_i$ also jedes Vorzeichen haben können, das Verschwinden der mit einer Komponente von δr multiplizierten Ausdrücke. Das ergibt die bekannten Grundgleichungen und Grenzbedingungen der Elastizitätslehre¹⁾. Für die Phasenumwandlung wichtig ist nur das Flächenintegral mit δN_1 . Wo der Supraleiter an Normalleiter stößt, ist δN_1 ebenfalls beider Vorzeichen fähig, so daß (2) verlangt:

$$(10) \quad (u_2 - T s_2) - (u_1 - T s_1) = v \mathfrak{R}_n.$$

Wo aber der Supraleiter an leeren Raum stößt, ist δN_1 notwendig positiv, da ein negativer Wert Wachstum auf Kosten der anderen Phase bedeutet. Folglich verlangt die Ungleichung (1) hier:

$$(11) \quad (u_2 - T s_2) - (u_1 - T s_1) \geq v \mathfrak{R}_n.$$

Setzen wir nun noch gemäß der Maxwell'schen Theorie den Druck \mathfrak{R}_n auf den Supraleiter

$$(12) \quad \mathfrak{R}_n = \frac{1}{2} H^2,$$

so haben wir in (10) die bekannte Gleichgewichtsbedingung.

Wir wiederholen nicht alle Schlüsse, welche Gorter und Casimir oder London aus ihr gezogen haben, weisen aber darauf hin, daß sie die vom Verf. früher einmal geäußerte Vermutung widerlegt, der magnetische Schwellenwert könne von der kristallographischen Richtung abhängen, in welcher die tangentielle Feldstärke liegt; auf der linken Seite von (10) stehen nämlich Skalare²⁾. Dies steht im Einklang zu Messungen von de Haas und Mitarbeitern³⁾. Hingegen bestätigt diese thermodynamische Betrachtung, daß Verletzung jener Bedingung an auch nur einer Stelle der Oberfläche durch ein zu großes H den Supraleiter instabil macht, wie ich das früher aus den Versuchen an Drähten im transversalen Felde geschlossen hatte²⁾, und wie es inzwischen zahlreiche weitere Versuche dargetan haben⁴⁾.

Die Werte s , u , v beziehen sich hier auf den durch die Verrückungen gegebenen Zustand und sind somit Funktionen der p_{in} .

1) Wegen der Vorzeichen bedenke man, daß $p_n^{(1)}$ und $p_n^{(2)}$ sich auf die gleiche Richtung t , aber auf entgegengesetzte Richtungen n beziehen, und daß sie ihr Vorzeichen mit der Umkehrung jeder Richtung wechseln; hingegen bedeutete bei p_{nn} Umkehrung der n -Richtung Erhaltung des Vorzeichens.

2) M. v. Laue, Phys. Ztschr. 33. S. 793. 1932.

3) W. J. de Haas, J. Voogd u. J. M. Jonker, Physica 1. S. 281. 1934; Comm. Leiden 229c. 1935.

4) Vgl. die vorbergehende Anmerkung, sowie W. J. de Haas u. J. M. Casimir-Jonker, Physica 1. S. 291. 1934; Comm. Leiden 229d; J. W. de Haas, O. A. Guinau u. J. M. Casimir-Jonker, Comm. Leiden Supplement 82d. 1936.

Diese wiederum stehen wegen der aus (9) folgenden Gleichgewichtsbedingung

$$p_{nn}^{(1)} - p_{nn}^{(2)} = \mathfrak{E}_n$$

und nach (12) mit H in Zusammenhang. Jedoch sind die Kräfte $\frac{1}{2} H^2$ viel zu gering, um bei Körpern von der Starrheit der Metalle Energie und Entropie wesentlich zu beeinflussen¹⁾. Darum setzen wir u, s, v als von H unabhängig voraus. Hingegen sind sie abhängig von einem etwaigen gemeinsamen erheblicheren Druck p , der etwa auf dem ganzen System lastet und der nach (10) das Gleichgewicht verschiebt²⁾. In diesem Falle führt man zweckmäßig in (10) die thermodynamischen Potentiale

$$\psi_1 = u_1 - T s_1 + p v, \quad \psi_2 = u_2 - T s_2 + p v$$

ein und erhält unter Rücksicht auf (12):

$$(13) \quad \psi_2 - \psi_1 = \frac{1}{2} H^2 v.$$

Durch Differentiation nach T bei konstantem p folgt daraus:

$$s_1 - s_2 = \frac{1}{2} \left[H^2 \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + v \left(\frac{\partial H^2}{\partial T} \right)_p \right].$$

Multiplikation mit T und Einführung der Wärmetönung q des Übergangs Supraleiter \rightarrow Normalleiter macht daraus:

$$(14) \quad q = -\frac{1}{2} T \left[H^2 \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + v \left(\frac{\partial H^2}{\partial T} \right)_p \right].$$

Hier dürfte das zweite Glied rechts überwiegen; da es negativ ist, wird, in Übereinstimmung mit der Erfahrung, q positiv. Für $H=0$ jedoch wird $q=0$, weil erfahrungsgemäß $\partial H/\partial T$ für diesen Fall endlich bleibt. Da gleichzeitig die Volumenänderung verschwindet, so liegt hier ohne jeden Zweifel ein Gleichgewicht dritter Art³⁾ vor. Ist H nicht Null, so haben wir den ungewöhnlichen Fall, daß die Wärmetönung nicht Null ist, wohl aber die Volumenänderung. Man darf aber daraus nicht mittels der Clausius-Clapeyronschen Gleichung auf unendlich großen Wert von dp/dT schließen. Denn diese folgte aus der Gleichgewichtsbedingung $\psi_2 - \psi_1 = 0$, welche nach (13) nicht gilt; freilich ist (13) wegen der darin steckenden Vernachlässigung nicht geeignet, einen Ersatz dafür zu liefern.

1) In einem Felde von 1000 Gauss ist $\frac{1}{2} H^2$ gleich $10^6/8\pi$ dyn/cm², also rund $\frac{1}{25}$ Atm.

2) Beobachtungen darüber bei G. J. Sizoo, Diss. Leiden 1926, ferner bei G. J. Sizoo u. H. Kamerlingh-Onnes, Leiden Comm. 180b und c. 1926.

3) E. Justi u. M. v. Laue, Berl. Sitzber. 1934. S. 237; Phys. Ztschr. 35. S. 945. 1934.

Überhaupt genügt es hier nicht, den Zustand durch p und T zu kennzeichnen.

Will man die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung in der Form (1a) benutzen, so fallen alle von den Kräften \mathfrak{H} und \mathfrak{E} herührenden Summanden in der bisherigen Rechnung fort. Dafür ist in (1a)

$$\delta U_m = \frac{1}{2} \int_1 \mathfrak{H}^2 \delta N_1 d\sigma$$

einzusetzen. Man überzeugt sich leicht, daß dies wie die obige Rechnung [vgl. Gl. (9)] auf die Forderung

$$(15) \quad \int_1 \left[\left(\frac{u_1 - Ts_1}{v} - \frac{1}{2} H^2 \right) - \frac{u_2 - Ts_2}{v} \right] \delta N_1 d\sigma \leq 0.$$

und weiter auf (10) und (11) führt.

§ 3. Supraleiter mit Oberflächenkrümmung

Die Betrachtungen von § 2 versagen, wenn die Grenzfläche und damit auch die Grenzschicht stark gekrümmt sind. Dann muß man über die Verhältnisse in ihr Bescheid wissen; die einzige Theorie dafür ist die von London. Nach ihr bestehen im stationären Fall zwei die magnetische Feldstärke \mathfrak{H} und die elektrische Stromdichte \mathfrak{i} verknüpfende, gleichwertige Gleichungssysteme:

$$(16a) \quad \begin{cases} \Delta \mathfrak{H} - \beta^2 \mathfrak{H} = 0, \\ \operatorname{div} \mathfrak{H} = 0, \\ \operatorname{rot} \mathfrak{H} = \frac{\mathfrak{i}}{c}, \end{cases} \quad (16b) \quad \begin{cases} \Delta \mathfrak{i} - \beta^2 \mathfrak{i} = 0, \\ \operatorname{div} \mathfrak{i} = 0, \\ \operatorname{rot} \mathfrak{i} = -\frac{1}{c\lambda} \mathfrak{H}. \end{cases}$$

Die Konstanten β und λ stehen dabei in der Beziehung:

$$(17) \quad \lambda \beta^2 c^2 = 1,$$

in der c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. London schätzt λ auf 10^{-22} sec^2 , d. h. β auf 10^6 bis 10^5 cm^{-1} ; eine Messung liegt bisher nicht vor. Ein statisches elektrisches Feld dringt in den Supraleiter nicht ein.

Wie bei Maxwell leiten sich hier die ponderomotorischen Kräfte aus einem Spannungstensor $P_{ik}^{(1)}$ ab; bezeichnen wir mit \mathfrak{A} einen beliebigen Vektor und definieren aus ihm den Tensor $T(\mathfrak{A})$

$$(18) \quad T_{ik}(\mathfrak{A}) = \frac{1}{2} \mathfrak{A}^2 \delta_{ik} - \mathfrak{A}_i \mathfrak{A}_k,$$

so ist

$$(19) \quad P_{ik} = T_{ik}(\mathfrak{H}) - \lambda T_{ik}(\mathfrak{i}).$$

1) § 6 bei F. London.

D. h. der Londonsche Tensor setzt sich additiv zusammen aus dem Maxwell'schen für das Magnetfeld und einem ebenso aus der Stromdichte gebildeten. Aber das negative Zeichen in (19) besagt, daß längs einer Stromlinie Druck und senkrecht dazu Zug herrschen, beide vom Betrag $\frac{1}{2} \lambda i^2$, während längs einer Kraftlinie bekanntlich Zug, senkrecht dazu Druck vom Betrage $\frac{1}{2} H^2$ herrscht.

Der Tensor P_{ik} ist im stationären Felde grundsätzlich divergenzfrei; es gibt keine Volumenkraft \mathfrak{K}^1). An der Oberfläche aber hat $T_{ik}(\mathfrak{S})$ keine Flächendivergenz wegen der grundsätzlichen Stetigkeit der Feldstärke \mathfrak{S} . Folglich ist die Flächenkraft \mathfrak{K} durch die Divergenz von $T_{ik}(i)$ bestimmt; wo, wie in den hier zu betrachtenden Beispielen, i zur Fläche tangentiell verläuft, ergibt sich ein nach innen gerichteter Zug $\frac{1}{2} \lambda i^2$, so daß

$$(20) \quad \mathfrak{K}_n = \frac{1}{2} \lambda i^2$$

ist. Auf die tangentialen Komponenten der Flächenkraft, hervorgerufen durch den Druck längs der Stromlinie und den Zug in der dazu senkrechten Tangentialrichtung, kommt es für das thermodynamische Problem nicht an; sie sind aber mitentscheidend, will man etwa das Drehmoment berechnen, welches ein Ring mit Dauerstrom im äußeren Magnetfelde erfährt²⁾. Da nun an einer ebenen Oberfläche, wenn der Supraleiter den Halbraum $x > 0$ erfüllt, die einfachste einem homogenen Magnetfeld H_a im Außenraum entsprechende Lösung von (16a) oder (16b)

$$\mathfrak{S}_z = H_a e^{-\beta x}; \quad i_y = c \beta H_a e^{-\beta x}$$

lautet, so ist [vgl. auch (17)]

$$\mathfrak{K}_n = \frac{1}{2} \lambda i^2 = \frac{1}{2} H_a^2,$$

wie wir es in (12) ansetzten. Dies gilt streng nur, falls H_a längs der Oberfläche konstant ist; veränderte es sich auf Strecken der Größenordnung β^{-1} , so erhielte \mathfrak{K}_n einen anderen Wert.

Aber für einen Kreiszylinder vom Radius R im longitudinalen Magnetfelde H lautet die Lösung der Gl. (16a), sofern wir die

1) Die Gleichung $\mathfrak{K} = 0$ gilt nach (34) bei F. London auch im zeitlich veränderlichen Felde.

2) Ob man dieses Drehmoment mittels der Oberflächenkräfte oder mittels der Lorentz'schen Kraft $\frac{1}{c} [i, \mathfrak{S}]$ berechnet, macht im Ergebnis keinen Unterschied, weil beide Kraftsysteme mit dem Tensor $T_{ik}(i)$ zusammenhängen; das eine mit dessen Flächendivergenz, das andere mit der räumlichen Divergenz. Für einen starren Körper sind beide Kraftsysteme überhaupt gleichwertig.

Zylinderachse zur Z-Achse machen, mit r den Abstand von ihr und mit ϑ den zugehörigen Azimutwinkel bezeichnen:

$$(21)^1) \quad \mathfrak{H}_z = \frac{J_0(i\beta r)}{J_0(i\beta R)} H_a; \quad i_\vartheta = \beta c \frac{-i J_1(i\beta r)}{J_0(i\beta R)} H_a.$$

Folglich ist nach (20):

$$(22) \quad \mathfrak{H}_a = \frac{1}{2} \left(\frac{-i J_1(i\beta R)}{J_0(i\beta R)} \right)^2 H_a^2.$$

Dies haben wir in (10) einzusetzen, um den Schwellenwert H_a zu ermitteln. Nennen wir den früher berechneten, für dicke Zylinder gültigen Schwellenwert H_k , so läßt sich das Ergebnis schreiben:

$$(23) \quad \frac{H_k}{H_a} = \frac{-i J_1(i\beta R)}{J_0(i\beta R)} < 1.$$

Zum quantitativen Vergleich mit den Messungen von Pontius (a. a. O.) setzen wir

$$\frac{-i J_1(ix)}{J_0(ix)} = \frac{i J_0'(ix)}{J_0(ix)} = \frac{d}{dx} J_0(ix)$$

und

$$J_0(ix) = \frac{e^x}{\sqrt{2\pi x}} \left(1 + \frac{1}{8x} \dots \right);$$

so wird

$$(24) \quad \left(\frac{H_k}{H_a} \right)^2 = 1 - \frac{1}{\beta R} + \dots \text{Gliedern } \frac{1}{(\beta R)^3}.$$

Nach dieser Formel und mit den Werten $H_k = 537$ Gauss, $\beta = 4,78 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ist in der Abbildung die Kurve berechnet, während die Kreuze die Messungen angeben. Die Übereinstimmung scheint durchaus befriedigend; bestätigt sie sich, so liegt hier die erste Messung von β vor. Nach (17) wird

$$\lambda = 4,8 \cdot 10^{-31} \text{ sec}^2.$$

Aber dieser Schwellenwert gilt nur für ein longitudinales Feld. Erregen wir ein zirkulares Feld, indem wir durch den Draht einen Strom schicken, so gilt im Innern, wie man an (16b) leicht bestätigt:

$$(25) \quad i_z = c \beta \frac{J_0(i\beta r)}{-i J_1(i\beta R)} H_a; \quad \mathfrak{H}_\vartheta = - \frac{J_1(i\beta r)}{J_1(i\beta R)} H_a.$$

Der Quotient der beiden Besselfunktionen tritt in der Gleichung für die Stromdichte jetzt reziprok auf, wie in (21). Folglich gilt statt (24):

$$(26) \quad \left(\frac{H_a}{H_k} \right)^2 = 1 - \frac{1}{\beta R} + \dots \text{Gliedern mit } \left(\frac{1}{\beta R} \right)^3.$$

1) $J_0(ix)$ und $J_1(ix)$ sind die ersten beiden Besselschen Funktionen mit imaginärem Argument. Stets gilt: $0 < -i J_1(ix) < J_0(ix)$. (Jahnke-Emde, Funktionentafeln, Leipzig u. Berlin 1909, Abb. 47.) Für die im Text benutzte Reihenentwicklung vgl. daselbst S. 100.

Die für Supraleitung gerade noch erträgliche Stromstärke ist somit bei dünnen Drähten kleiner, als Silsbees Hypothese entspricht.

Das Gegenstück zur Beobachtung von Pontius muß sich bei einem Supraleiter finden, der eine zylindrische Bohrung vom Radius R enthält. Führt durch diese, was durchaus möglich ist,

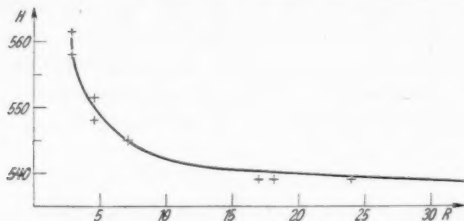


Abb. 1. Abhängigkeit des magnetischen Schwellenwertes H (in Gauss) vom Drahtradius R (in μ) an Blei bei $4,2^\circ \text{ K}$.

Theoretische Kurve nach (24) und von Pontius beobachtete Punkte

eine Kraftlinie, so gilt für die anschließenden Teile des Supraleiters nach (16a):

$$(27) \quad \mathfrak{H}_z = \frac{H_0^{(1)}(i\beta r)}{H_0^{(1)}(i\beta R)} H_a; \quad i_\phi = -\beta c \frac{(-H_1^{(1)}(i\beta r))}{i H_0^{(1)}(i\beta R)} H_a$$

mit den wie e^{-x} abklingenden Hankelschen Funktionen $H_0^{(1)}$ und $H_1^{(1)}$, so daß nach (20):

$$(28) \quad \mathfrak{H}_a = \frac{1}{2} \left(\frac{-H_1^{(1)}(i\beta R)}{i H_0^{(1)}(i\beta R)} \right)^2 H_a^2$$

wird. Der Faktor von $1/2 H_a^2$ ist hier größer als 1, der Schwellenwert liegt daher unter der durch (10) gegebenen Grenze H_k ; mit abnehmendem R muß er, so weit diese Theorie reicht, zu Null abnehmen¹⁾. Als Analogie zu (24) gilt für den Schwellenwert:

$$(29) \quad \left(\frac{H_k}{H_a} \right)^2 = 1 + \frac{1}{\beta R} + \dots \text{Gliedern } \frac{1}{(\beta R)^3}.$$

Hat man also einen supraleitenden Zylinder mit einer achsenparallelen Bohrung durch Steigerung eines longitudinalen Feldes normalleitend gemacht, und senkt man nun wieder die Feldstärke, so ist die

1) Nach Jahnke-Emde, Funktionentafeln, Leipzig u. Berlin 1909, Abb. 36 ist

$$-H_1^{(1)}(ix) > i H_0^{(1)}(ix) > 0.$$

In der Nähe von $x = 0$ aber gilt nach S. 95 u. 96 daselbst:

$$-\frac{1}{2} \pi H_1^{(1)}(ix) = \frac{J_0(ix)}{x}; \quad \frac{1}{2} \pi i H_0^{(1)}(ix) = -J_0(ix) \cdot \ln x.$$

Wandung dieser Bohrung auch noch unterhalb H_k gegen die Rückverwandlung stabil.

In diesen Beispielen ließ sich das äußere Feld aus Symmetriegründen für sich allein bestimmen, so daß wir das Feld im Supraleiter nur nachträglich ihm anzupassen hatten. Im allgemeinen muß man inneres und äußeres Feld gleichzeitig ermitteln, was die Rechnung etwas weniger leicht gestaltet.

§ 4. Dünne Supraleiter

Das letzte Beispiel von § 3 zeigt, daß die Krümmung der Oberfläche allein, auch bei einem beliebigen dicken Körper, den magnetischen Schwellenwert nach der Londonschen Theorie beeinflußt. Es gibt aber auch einen Einfluß der Dicke allein. Denken wir eine Platte von der Dicke $2d$ in einem homogenen, tangential verlaufenden, auf beiden Seiten gleichstarken Felde, so stellen, falls wir den Grenzflächen die Gleichungen $x = \pm d$ geben und der Feldrichtung die z -Achse zuordnen, die folgenden Gleichungen den Zustand dar:

$$(30) \quad \mathfrak{H}_z = \frac{\mathfrak{G} \cos(\beta x)}{\mathfrak{G} \cos(\beta d)} H_a; \quad i_y = -\beta c \frac{\mathfrak{E} \sin(\beta x)}{\mathfrak{G} \cos(\beta d)} H_a.$$

Der Oberflächendruck wird nach (20):

$$(31) \quad \mathfrak{P}_n = \frac{1}{2} \mathfrak{I} g^2(\beta d) H_a^2.$$

Der Faktor von $\frac{1}{2} H_a^2$ ist immer kleiner als 1, daher der Schwellenwert von H_a größer als der für dicke Platten geltende, nach (10) zu berechnende Schwellenwert H_k . Als genäherte Darstellung der Abweichung kann man schreiben:

$$(32) \quad \frac{H_a}{H_k} = 1 + 2e^{-\beta d}.$$

Das Korrektionsglied ist hier wesentlich kleiner, als in (24), (26) oder (29), gleiche Werte von d und R vorausgesetzt.

§ 5. Über den Ablauf der Umwandlung

Man hört manchmal über den Ablauf der Umwandlung eines Drahtes im anwachsenden transversalen Felde die Ansicht, es bilde sich, sobald die Bedingung (11) an einer Stelle verletzt ist, innerhalb einer normalleitenden Hülle ein supraleitender Kern von ovalem Querschnitt mit der längeren Achse parallel zu den Kraftlinien, wie sie in großem Abstände verlaufen. Als Begründung gibt man an, damit sinke bei in großem Abstände konstant erhaltener Feldstärke die Grenzfeldstärke bis auf das nach (11) erträgliche Maß. Unsere

Betrachtung widerspricht dem; denn wie man auch die Grenzfläche legt, notwendig gibt es an ihr Stellen, an denen sich der magnetische Kraftfluß teilt und wieder zusammenschließt; dort aber ist $H = 0$, in Widerspruch zu (10)¹⁾. Eher könnte man die Grenze der supraleitenden Phase, soweit H an ihr zu klein ist, als Begrenzung gegen den leeren Raum denken, während sie da, wo H den Grenzwert erreicht, ins Innere des Körpers abbiegt. Aber dies bedürfte wohl der näheren Untersuchung.

Im longitudinalen Felde führt der Übergang sicher nicht über Gleichgewichtszustände, sondern verläuft, hat er einmal eingesetzt, tumultuarisch bis zu Ende. Führt er nämlich dicht an Gleichgewichten vorüber, so müßte ein dicker Zylinder, sobald die Feldstärke den kritischen Wert etwas überschreitet, zwar mit der Umwandlung beginnen, aber nach den Messungen von Pontius einen zylindrischen supraleitenden Kern von einigen μ Dicke übriglassen; und dieser Kern könnte, soweit Londons Theorie gilt, nie ganz verschwinden, weil nach (23) der Schwellenwert mit abnehmendem Radius über alle Grenzen wächst²⁾. So lange er aber noch da wäre, hätte das Ganze keinen elektrischen Widerstand. Und so ist es in Wirklichkeit nicht.

1) Nach der Londonschen Theorie, der zufolge einige Kraftlinien in den Supraleiter auf geringe Tiefe eindringen, wäre H dort nicht genau, aber sehr angenähert gleich Null. Der Text setzt geringe Krümmung voraus, so daß man mit den Vorstellungen der Maxwellschen Theorie auskommt.

2) Denn $J_1(0) = 0$, $J_0(0) = 1$.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Physik.

(Eingegangen 21. Januar 1938)

Abkühlung durch adiabatische Entmagnetisierung

Von P. Debye

(Mit 4 Abbildungen)

§ 1. Übersicht

Im vergangenen Jahre haben Versuche von F. Simon und Mitarbeitern¹⁾ gezeigt, daß man bei einigen Salzen, die Ionen der Eisengruppe enthalten, während des Abkühlungsprozesses zu tiefsten Temperaturen zwei Bereiche abnormal hoher spezifischer Wärme zu durchqueren hat. Für die Versuche besonders geeignet sind die Alaune von der allgemeinen Zusammensetzung $AB(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, wobei A ein 1 wertiges positives Ion (Na, K, Rb, Cs, NH_4) und B ein 3 wertiges positives Ion etwa der Eisengruppe bedeutet. Für den Abkühlungsversuch ist es wesentlich, daß dieses eine ungerade Zahl von Elektronen enthält (Ti, Cr, Fe). In diesen Kristallen sind die Ionen der Eisengruppe die Träger der paramagnetischen Eigenschaften; sie enthalten bei Ti^{+++} , Cr^{+++} , Fe^{+++} bzw. 1, 3, 5, Elektronen in der d -Schale, und im Kristall ist allein der Spin dieser Elektronen für den Paramagnetismus verantwortlich.

Die Alaune kristallisieren im kubischen System. Die positiven Ionen A und B bilden ein Steinsalzgitter und sind je von 6 Wassermolekülen in nahezu oktaedrischer Anordnung umgeben. Die negativen SO_4 -Gruppen kompensieren die Gesamtladung des Kristalles zu Null; je eines dieser Ionen liegt im Innern der 8 Kuben von der halben Kantenlänge, in denen der Elementarbereich aufgeteilt werden kann. Die Kantenlänge des Elementarbereiches ist rund 12 \AA). Bei höheren Temperaturen können die d -Elektronen eines der paramagnetischen Ionen so aufgefaßt werden, als ob sie zu einer einzigen Energiestufe gehören, die erst unter dem Einfluß des Magnetfeldes aufspaltet. Aber das ist nur eine Näherung. In der Tat ist, wenigstens beim Fe- oder Cr-Ion, die Entartung schon teilweise aufgehoben durch die elektrische Einwirkung der Atomgruppen, welche im Kristall das paramagnetische Ion umgeben. Die

1) N. Kúrti u. F. Simon, Proc. Roy. Soc. **149**. S. 171. 1935; N. Kúrti, P. Lainé, B. V. Rollin u. F. Simon, Compt. rend. **202**. S. 1576. 1936; N. Kúrti, P. Lainé u. F. Simon, Compt. rend. **204**. S. 675. 1937.

2) H. Lipson u. C. A. Beevers, Proc. Roy. Soc. **148**. S. 664. 1935.

hierdurch verursachte Aufspaltung ist allerdings recht klein, ihr entspricht indessen der obere der beiden anfangs genannten Bereiche abnormal hoher spezifischer Wärme. Seine Mitte liegt für Eisen-Ammonium-Alaun nach den Messungen von Simon bei etwa $0,07^\circ$. Erwärmt man den Kristall durch dieses Gebiet hindurch, so muß Energie zugeführt werden, um die Eisenatome anzuregen und die nach dem Boltzmannschen Satz im Temperaturgleichgewicht vorhandene und mit wachsender Temperatur ansteigende Besetzung der höher gelegenen Energiestufe herbeizuführen. Neben der diesem Prozesse entsprechenden spezifischen Wärme ist bei diesen tiefen Temperaturen die Energieaufnahme der Atomschwingungen völlig zu vernachlässigen.

Den 5 Elektronen des Fe^{+++} -Ions kommen wegen ihres Spins die 6 magnetischen Quantenzahlen $m = \pm \frac{5}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$ zu. Dementsprechend ist bei einer Temperatur von etwa 1° , bei der einerseits alle Freiheitsgrade des Kristallgitters als eingefroren betrachtet werden können und die andererseits noch als so hoch angesehen werden kann, daß die Aufspaltung ihrer Energiestufe hier noch vernachlässigbar ist, die Entropie pro Mol $R \ln 6$ ($R = \text{Gaskonstante}$). Geht man andererseits zu Temperaturen genügend weit unterhalb des Buckels für die spezifische Wärme, von dem oben die Rede war, dann ist auf der tiefsten Energiestufe die Entartung doch noch nicht vollständig aufgehoben durch die von den Kristallatomen verursachte elektrische Störung. Sie ist mindestens 2fach, der parallelen und antiparallelen Einstellung des Spins zu einem möglichen Magnetfeld entsprechend. Nehmen wir diesen Fall als gegeben an, so hat die Entropie immer noch den Wert $R \ln 2$.

Durch Anlegen eines Magnetfeldes bei einer Temperatur von etwa 1° absolut wird das paramagnetische Salz erwärmt. Sorgt man dafür, wie das im Versuch geschieht, daß die Wärme an das Heliumbad abgegeben werden kann, so nimmt die Entropie mit wachsender Feldstärke ab. Solange die so herbeigeführte Entropieabnahme nicht größer ist als $(R \ln 6 - R \ln 2)$, wird man nach den bisherigen Überlegungen bei einem nachfolgenden adiabatischen Entmagnetisierungsprozeß eine endliche tiefere Temperatur erreichen.

Nun wird aber durch ein Magnetfeld die vorhandene Entartung vollständig aufgehoben; durch ein unendlich großes Magnetfeld muß es also möglich sein, schon bei $T = 1$ die Entropie von dem Werte $R \ln 6$ bis auf 0 herabzusetzen. Praktisch kommt es darauf an, wie groß der Bruchteil des Entropievorrates ist, den man mit technisch erreichbaren Feldstärken beseitigen kann. Es zeigt sich

nun, daß man mit Feldern von der Größenordnung 30000 Gauss die Entropie bei 1° absolut so weit herabsetzen kann, daß nur mehr einige Prozent ihres Wertes übrigbleiben. Damit ist es praktisch ohne weiteres möglich, den oben genannten Grenzwert ($R \ln 6 - R \ln 2$) zu überschreiten, denn $\ln 6 - \ln 2$ ist gleich $0,613 \ln 6$, so daß schon eine Entropieverminderung um $61,3\%$ des Anfangswertes genügen würde.

Wir müssen hiernach zu dem Schlusse kommen, daß es praktisch möglich wäre, den absoluten Nullpunkt zu erreichen, wenn nicht ein besonderer Effekt existiert, welcher im Körper ohne Wirkung eines äußeren Magnetfeldes die restliche Entartung aufheben kann. Vor einigen Jahren habe ich auf diese Verhältnisse aufmerksam gemacht¹⁾ und hervorgehoben, daß die gegenseitige magnetische Kopplung der paramagnetischen Atome im Kristall einen solchen Effekt herbeiführen muß. Ganz allgemein kann man sagen, daß es mit Hinblick auf jene Kopplung nicht mehr gestattet ist, den Kristall als einen Haufen voneinander unabhängiger paramagnetischer Atome anzusehen, die, wenn ihre Zahl N ist, im einfachsten Falle 2^N verschiedene Anordnungen gleicher Energie zulassen. Der Kristall wirkt vielmehr wie ein großes Molekül, und die ohne Berücksichtigung der gegenseitigen Bindung vorhandene 2^N -fache Entartung wird nunmehr aufgehoben. Es gibt dann eine tiefste Energiestufe, die im allgemeinen noch z -fach entartet sein kann, wobei z aber eine Zahl ist, die als außerordentlich klein gegen N angesehen werden kann. Damit wird der Entropiewert im absoluten Nullpunkt $k \ln z$ (k gleich Boltzmannsche Konstante), und das ist praktisch dem Werte Null gleichzusetzen. Ich glaube, daß auf Grund ähnlicher Überlegungen in allen Fällen die Gültigkeit des Nernstschen Wärmesatzes behauptet werden kann.

In der erwähnten Notiz ist allerdings keineswegs die gegenseitige Störung der magnetischen Momente einwandfrei berechnet worden. Es ist dort die Annahme gemacht, daß sie approximiert werden kann durch die Einführung eines Weiss'schen molekularen Feldes mit dem Lorentz'schen Faktor $4\pi/3$. Tut man das, so folgt die Existenz eines Curiepunktes und für Temperaturen unterhalb dieses Temperaturpunktes ferromagnetisches Verhalten der Substanz, verbunden mit einer Entropieabnahme von $R \ln 2$ bis auf 0. Damit ist dann zugleich gewährleistet, daß der adiabatische Entmagnetisierungsprozeß vor dem absoluten Nullpunkt bei einer angebbaren Temperatur endigt.

1) P. Debye, Ber. Sächs. Akad. Wiss. 86. S. 105. 1934.

Es ist nun besonders interessant, daß die zweite Anomalie der spezifischen Wärme, welche F. Simon jetzt gefunden hat (für Eisen-Ammonium-Alaune bei $T = 0,03$), in der Tat verknüpft ist mit dem Auftreten ferromagnetischer Eigenschaften der betreffenden Salze.

Man wird bald nicht mehr umhin können, das Störungsproblem theoretisch genauer zu behandeln. Das scheint allerdings eine schwierige Aufgabe zu sein. Unter diesen Umständen habe ich mich damit begnügt, als Beispiel den besonderen Fall des Eisen-Ammonium-Alauns eingehend mit Hilfe der bisherigen Methoden quantitativ zu diskutieren. Es wird dadurch, wie ich hoffe, sowohl die experimentelle wie die theoretische Fragestellung geklärt werden¹⁾. Jedenfalls tritt klar hervor, wie zuerst die Störung der paramagnetischen Atome durch ihre Nachbarn im Kristall den adiabatischen Abkühlungsprozeß in seiner Auswirkung behindert, aber nicht aufhalten kann, und wie er dann aber vor Erreichung des absoluten Nullpunktes sein Ende erreicht infolge der bei ganz tiefen Temperaturen wesentlich werdenden Kopplung der paramagnetischen Atome untereinander. In Ausnahmefällen kann die erstgenannte Behinderung ganz fehlen. Ein Beispiel dafür bildet der Caesium-Titan-Alaun. In diesem enthält das Ti^{+++} nur ein Elektron in der d -Schale und infolgedessen kann die zugehörige Energiestufe nicht durch elektrische Beeinflussung aufgespalten werden. Hier ist allein der gegenseitige Kopplungseffekt für die Entropieabnahme (von $R \ln 2$ bis auf 0) maßgebend. Außerdem ist das magnetische Moment des Atoms, dem $\text{Spin} \pm \frac{1}{2}$ entsprechend, verhältnismäßig klein, so daß die Kopplung selber relativ schwach ist. Dem entspricht es, daß de Haas gerade mit dieser Substanz sehr tiefe Temperaturen erreichen konnte und man versteht, warum das Salz von de Haas als besonders geeignet für thermometrische Zwecke empfohlen wird. In ähnlichem Sinne, wie ein kleines Moment, sollte auch eine große gegenseitige Entfernung der paramagnetischen Atome in bezug auf den Kopplungseffekt wirken. Die von de Haas festgestellte Tatsache, daß durch „Verdünnung“ paramagnetischer Salze mit magnetisch indifferenten Kristalle erhalten werden, welche zu den tiefsten

1) In einer interessanten Arbeit hat J. H. van Vleck, Journ. Chem.-Phys. 5. S. 320. 1937, theoretische Betrachtungen angestellt über die Wirkung der gegenseitigen Kopplung, und es haben im Anschluß daran M. H. Hebb u. E. M. Purcell, Journ. Chem.-Phys. 5. S. 338. 1937, schon eine quantitative Diskussion mit einem etwas anderem Ziel und in anderer Form durchgeführt.

bisher erreichten Temperaturen ($T = 0,003-0,004$) führen, ist in gleicher Weise verständlich¹⁾.

Wäre die Behandlung der Kopplung mit Hilfe des Weiss'schen Feldes streng richtig, so müßte man schließen, daß das Auftreten oder Ausbleiben ferromagnetischer Eigenschaften wesentlich von der äußeren geometrischen Form der Substanz abhängen sollte. Die Benutzung des Faktors $4\pi/3$ bedeutet beispielsweise, daß die Kugel einen Grenzfall darstellen würde. Die in Richtung des Magnetfeldes länger gestreckten Formen müßten ferromagnetisch werden, die mehr abgeplatteten dagegen nicht. Ob ein solcher Einfluß der Form existiert, ist wohl noch nicht sichergestellt. Ich möchte aber hervorheben, daß die Entropieabnahme auf Null — wegen der Kopplung — auf alle Fälle auftritt, unabhängig davon, ob ein Curiepunkt und ferromagnetische Eigenschaften vorhanden sind oder nicht.

Aus der Diskussion geht im ganzen hervor, daß Temperaturen von einigen Tausendsteln Grad praktisch die untere Grenze darstellen, welche mit dem adiabatischen Magnetisierungsprozeß erreicht werden kann, sofern hierbei der Magnetismus benutzt wird, welcher auf dem magnetischen Moment der Elektronen beruht. Andererseits ist man mit dieser Grenztemperatur in der Gegend angekommen, wo das magnetische Kernmoment in erreichbaren Feldern eine Energie bekommt, die mit kT vergleichbar ist. Es scheint daher der Zeitpunkt erreicht zu sein, in dem Versuche einsetzen sollten, den Kernmagnetismus zu verwerten im Sinne der Anregungen von Gorter und Simon. Aus Rechnungen von Heitler und Teller geht hervor²⁾, daß die endliche Einstellungszeit, welche die Herbeiführung des thermischen Gleichgewichtes beansprucht, bei geeigneter Wahl der Substanzen keine unüberwindlichen Schwierigkeiten bereiten dürfte.

§ 2. Allgemeines.

Magnetische und thermische Eigenschaften für höhere Temperatur

Wir achten zunächst noch nicht auf die gegenseitige Kopplung, dann kann das Salz als eine Menge von N unabhängigen paramagnetischen Bestandteilen (Ionen mit nächster Umgebung) angesehen

1) Ein zusammenfassender Bericht in den Veröffentlichungen des „Septième Congrès international du Froid“, Amsterdam 1936, von W. J. de Haas u. E. C. Wiersma, Einzelarbeiten: W. J. de Haas, E. C. Wiersma u. H. A. Kramers, Leiden. Comm.-Nr. 229a, Physica 1. S. 1. 1933—1934: W. J. de Haas u. E. C. Wiersma, Leiden. Comm.-Nr. 231e, 236a, 236b, 236c, 241c, Physica. 1. S. 779. 1933—1934; 2. S. 81, 335 u. 438. 1935.

2) W. Heitler u. E. Teller, Proc. Roy. Soc. 155. S. 629. 1936. Für Fragen der Wärmeleitung vgl. H. Fröhlich u. W. Heitler, Proc. Roy. Soc. 155. S. 640. 1936.

werden. Wir können dann alle Größen auf das einzelne Ion beziehen und Entropie s , Energie u , magnetisches Moment σ , thermodynamisches Potential φ dem einzelnen Ion zuordnen.

Das thermodynamische Potential φ sei definiert durch den Ansatz

$$(1) \quad \varphi = u - T s - H \sigma,$$

(T = Temperatur, H = magnetische Feldstärke), dann folgen die Größen s , σ und u aus φ mit Hilfe der Differentialprozesse¹⁾:

$$(2) \quad \sigma = -\frac{\partial \varphi}{\partial H}, \quad s = -\frac{\partial \varphi}{\partial T}, \quad u = \varphi - T \frac{\partial \varphi}{\partial T} - H \frac{\partial \varphi}{\partial H}.$$

Diese Formulierung ist deshalb geeignet, weil φ sich mit Hilfe der Zustandssumme \sum ohne weiteres angeben läßt. Kann das Ion die verschiedenen Energiestufen w_i mit den Gewichten g_i besetzen, so ist

$$(3) \quad \sum = \sum_i g_i e^{-\frac{w_i}{kT}}$$

und

$$(4) \quad \varphi = -kT \ln \sum.$$

Als höhere Temperatur soll eine solche Temperatur gelten, bei der noch von der Beeinflussung des Ions durch seine Umgebung abgesehen werden kann. Im Vergleich mit den Energiedifferenzen der Stufen, die sich unter dem Einflusse der Störung durch die Umgebung ausbilden, sei demnach kT zunächst noch als groß zu betrachten. Für unseren Spezialfall des Eisen-Ammonium-Alauns sind dann die 6 möglichen Spinkomponenten $\pm \frac{5}{2}$, $\pm \frac{3}{2}$ und $\pm \frac{1}{2}$. Sie geben im Magnetfelde H Anlaß zu den Energiestufen $\pm 5\mu_0 H$, $\pm 3\mu_0 H$, $\pm \mu_0 H$, wobei μ_0 das Bohrsche Magneton

$$\mu_0 = \frac{e}{2mc} \frac{h}{2\pi} = 0,92 \cdot 10^{-20}$$

bedeutet. Somit wird die Zustandssumme

$$(5) \quad \sum = 2 [\mathfrak{Cof} 5x + \mathfrak{Cof} 3x + \mathfrak{Cof} x] = \frac{\sin 6x}{\sin x}$$

mit der Abkürzung

$$(5') \quad x = \frac{\mu_0 H}{kT}.$$

1) Die Beziehungen (2) folgen bekanntlich daraus, daß die magnetische Arbeitsleistung an dem Körper $H d\sigma$ ist, so daß die Energievermehrung du durch die Gleichung $du = Tds + Hd\sigma$ ausgedrückt werden kann. Vgl. P. Debye, Ann. d. Phys. 81. S. 1154. 1926; Phys. Ztschr. 35. S. 923. 1934.

Hieraus folgt nach (2)

$$(6) \quad \begin{cases} \frac{\sigma}{\mu_0} = 6 \cotg 6x - \cotg x, \\ \frac{s}{k} = \ln \frac{\sin 6x}{\sin x} - x(6 \cotg 6x - \cotg x), \\ \frac{u}{kT} = 0. \end{cases}$$

In Abb. 1 ist nach diesen Gleichungen σ/μ_0 , d. h. das magnetische Moment eines Ions im Verhältnis zum Bohrschen Magneton als Funktion von $x = \frac{\mu_0 H}{kT}$ eingetragen. Setzt man Zahlenwerte ein, so wird $x = \frac{1}{15000} \frac{H}{T}$; es ist also bei $T = 1$ in einem Felde von 15000 Gauss schon 94% des paramagnetischen Sättigungswertes erreicht.

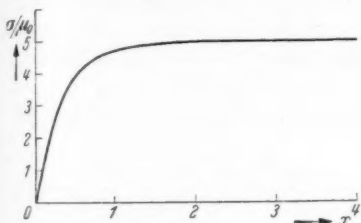


Abb. 1.

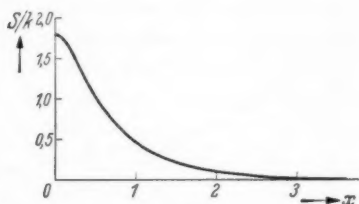


Abb. 2.

Energie und Entropie

In Abb. 2 ist ebenfalls als Funktion von x die Größe s/k , d. h. die Entropie eines Ions im Verhältnis zur Boltzmannschen Konstante eingetragen. Die Entropie s fängt, auf das Atom bezogen, mit dem Werte $k \ln 6$ oder, auf das Mol bezogen, mit $R \ln 6 = 1,792 R$ an und fällt mit steigenden Werten von H schließlich bis auf Null ab. Bei $T = 1$ und $H = 15000$ Gauss sind noch 25,5% des Entropiewertes für $H = 0$ vorhanden. Bei $T = 1$ und $H = 30000$ Gauss noch 5,3% des Entropiewertes für $H = 0$ vorhanden.

Nach der dritten Gleichung von (6) ist die innere Energie Null. Dieses entspricht der allgemeinen Tatsache, daß u von σ unabhängig ist, solange σ nur eine Funktion des Verhältnisses H/T ist¹⁾. Es ist im einzelnen noch dadurch bedingt, daß wir erstens die elektrische Aufspaltung der 6fach entarteten Energiestufe des paramagnetischen Ions noch nicht berücksichtigt haben und daß zweitens die Energie der Atomschwingungen vollständig vernachlässigt wurde. Letzteres ist berechtigt, denn eine Abschätzung, unter Zugrundelegung einer charakteristischen Temperatur $\Theta = 100$, ergibt $\frac{u}{k} = 3 \cdot 10^{-3} T^4$ oder

1) P. Debye, Phys. Ztschr. 35. S. 923. 1934.

$\frac{s}{k} = 4 \cdot 10^{-3} T^3$. Wie schon in der Einleitung hervorgehoben, kann der Einfluß der Gitterschwingungen also durchweg vernachlässigt werden für alle Temperaturen unter $T = 1$.

§ 3. Verhalten bei mittleren Temperaturen

Geht man mit der Temperatur im Falle des Eisen-Ammonium-Alauns wesentlich unter $T = 1$ hinunter, dann kommt man in das Gebiet der ersten Anomalie der spezifischen Wärme (Maximum bei $T = 0,07$). Um das Verhalten der Substanz umfassend darzustellen, muß man nach dem Anfang des § 2 wissen, welche Energiewerte zu den 6 Stufen des Fe^{+++} -Atoms gehören, die sich unter dem kombinierten Einflusse der elektrischen Störung der umgebenden Atome und des äußeren magnetischen Feldes ausbilden. Die Grundlage für die hier notwendige Störungsrechnung hat Bethe¹⁾ geliefert. Das Resultat für den vorliegenden Fall (elektrisches Feld mit kubischer Symmetrie, einer oktaedrischen Anordnung der nächstgelegenen Wassermoleküle entsprechend) findet sich bei van Vleck und Penney²⁾. Drei Energiewerte w_1, w_2, w_3 sind Wurzeln der Säkular-Determinante.

$$(7) \quad \begin{vmatrix} \frac{a}{2} + 5\mu_0 H - w & 0 & \frac{\sqrt{5}}{2} a \\ 0 & a + \mu_0 H - w & 0 \\ \frac{\sqrt{5}}{2} a & 0 & -\frac{3}{2} a - 3\mu_0 H - w \end{vmatrix} = 0,$$

welche zu den Quantenzahlen $m = \frac{5}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$, gehört. Die drei anderen Energiewerte w_1', w_2', w_3' erhält man durch Umkehrung des Vorzeichens von μ_0 . Dabei ist a eine Energiegröße, welche die Stärke der elektrischen Störung mißt. Sie kann auf theoretischem Wege kaum bestimmt werden, folgt aber praktisch aus der Lage des Maximums der spezifischen Wärme.

Die 6 Wurzeln der determinierenden Gleichungen ergeben sich zu

$$(8) \quad \begin{cases} \begin{matrix} w_1 \\ w_1' \end{matrix} = a \pm \mu_0 H, \\ \begin{matrix} w_2 \\ w_2' \end{matrix} = -\frac{a}{2} \pm \mu_0 H + \sqrt{(a \pm 4\mu_0 H)^2 + \frac{5}{4} a^2}, \\ \begin{matrix} w_3 \\ w_3' \end{matrix} = -\frac{a}{2} \pm \mu_0 H - \sqrt{(a \pm 4\mu_0 H)^2 + \frac{5}{4} a^2}. \end{cases}$$

1) H. A. Bethe, Ann. d. Phys. [5] 3. S. 133. 1929; vgl. auch H. A. Kramers, Proc. Amst. Akad. 32. S. 1176. 1929; 33. S. 959. 1930 sowie J. H. van Vleck, Electric and magnetic susceptibilities, Oxford Press, 1932.

2) J. H. van Vleck u. W. G. Penney, Phil. Mag. 17. S. 961. 1934.

Für kleine Werte des Verhältnisses $\zeta = \frac{\mu_0 H}{a}$ folgt aus (8) die Entwicklung

$$(8) \quad \begin{cases} \left. \begin{matrix} w_1 \\ w_1' \end{matrix} \right\} = a \pm \mu_0 H, \\ \left. \begin{matrix} w_2 \\ w_2' \end{matrix} \right\} = a \pm \frac{11}{3} \mu_0 H + \frac{80}{27} \frac{(\mu_0 H)^2}{a} + \dots, \\ \left. \begin{matrix} w_3 \\ w_3' \end{matrix} \right\} = -2a \mp \frac{5}{3} \mu_0 H - \frac{80}{27} \frac{(\mu_0 H)^2}{a} + \dots \end{cases}$$

Für große Werte jenes Verhältnisses bekommt man

$$(8'') \quad \begin{cases} w_1 = +\mu_0 H + a, \\ w_1' = -\mu_0 H + a, \\ w_2 = +5\mu_0 H + \frac{a}{2} + \dots, \\ w_2' = +3\mu_0 H - \frac{3}{2}a + \dots, \\ w_3 = -3\mu_0 H - \frac{3}{2}a + \dots, \\ w_3' = -5\mu_0 H + \frac{a}{2} + \dots \end{cases}$$

In Abb. 3 sind die Energieverhältnisse w/a als Funktion von $\zeta = \frac{\mu_0 H}{a}$ eingetragen zusammen mit den sich aus (8'') ergebenden, gestrichelt gezeichneten Asymptoten.

Die Störung durch den Kristall spaltet also das 6fache Niveau in zwei Stufen, von denen die eine 4fach und die andere 2fach entartet ist. Die Abbildung läßt erkennen, wie diese übrig gebliebene Entartung durch das Magnetfeld völlig aufgehoben wird. Wir werden nachher den

Wert von a feststellen und finden $\frac{\mu_0 H}{a} = \frac{H}{930}$, so daß die elektrische Aufspaltung $3a$ der Energie eines Bohrschen Magnetons in einem Felde von rund 2800 Gauss entspricht. Daß das 2fache Niveau als unteres angenommen wurde, ist willkürlich, wird aber durch den Versuch nahegelegt und bedeutet formal, daß a als positive Größe angesehen wird.

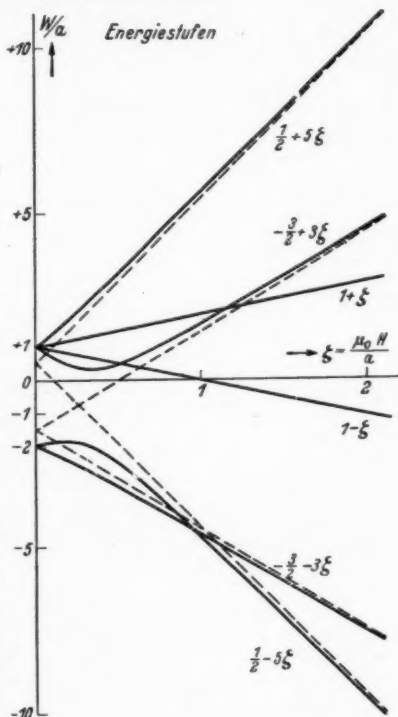


Abb. 3

Für $H = 0$ wird jetzt die Zustandssumme

$$(9) \quad \sum = 2e^{\frac{2a}{kT}} + 4e^{-\frac{a}{kT}},$$

wofür unter Einführung der Abkürzung

$$(10) \quad \eta = \frac{3a}{kT}$$

ebensogut

$$(9') \quad \sum = 2 + 4e^{-\eta}$$

geschrieben werden kann. In dieser Weise ist nämlich zu der Zustandssumme noch ein Faktor $e^{-\frac{2a}{kT}}$ willkürlich hinzugefügt worden und das hat nur die Bedeutung, daß die Energie vom unteren Niveau aus gemessen, daher auf diesem Niveau zu Null angenommen wird. Nach den allgemeinen Formeln des § 2 erhält man aus (9') für die Entropie s und die Entropie u :

$$(11) \quad \begin{cases} \frac{s}{k} = \ln 2 + \ln (1 + 2e^{-\eta}) + \frac{2\eta e^{-\eta}}{1 + 2e^{-\eta}}, \\ \frac{u}{kT} = \frac{2\eta e^{-\eta}}{1 + 2e^{-\eta}}. \end{cases}$$

Aus der letzten der Gl. (11) folgt für die spezifische Wärme auf das Atom bezogen

$$(11') \quad \frac{c}{k} = \frac{2\eta^2 e^{-\eta}}{(1 + 2e^{-\eta})^2}.$$

Dieser Ausdruck hat ein Maximum für $\eta = \eta_0$, wenn η_0 bestimmt wird durch die Gleichung

$$e^{\eta_0} = 2 \frac{\eta_0 + 2}{\eta_0 - 2};$$

sie liefert $\eta_0 = 2,655$. Nimmt man nun als experimentelles Resultat an, daß das Maximum bei $T = 0,07$ auftritt, so folgt nach der Definition (10) von η für a der Wert $a = 0,085 \cdot 10^{-16}$ erg. Dieser Wert wurde oben benutzt. In Abb. 4 sind die Werte von s/k , u/k und c/k als Kurven über einer logarithmischen Temperaturskala eingetragen.

Die Punkte, welche rechts in der Abbildung mit 1500, ..., 45000 bezeichnet sind, stellen die Werte dar, welche s/k bei $T = 1$ nach dem isothermen Anlegen eines Feldes von 1500, ..., 45000 Gauss annimmt. Zieht man eine Horizontale von einem dieser Punkte

aus nach links, so ist das die graphische Darstellung für einen adiabatischen Entmagnetisierungsprozeß. Ihr Schnittpunkt mit der Kurve für s/k bestimmt die bei diesem Prozeß erreichte Temperatur.

Nach (11) ist der kleinste Wert, den s/k für $T = 0$ (d. h. für $\eta = \infty$) annimmt, $\ln 2 = 0,693$. Bei $T = 1$ wird schon durch

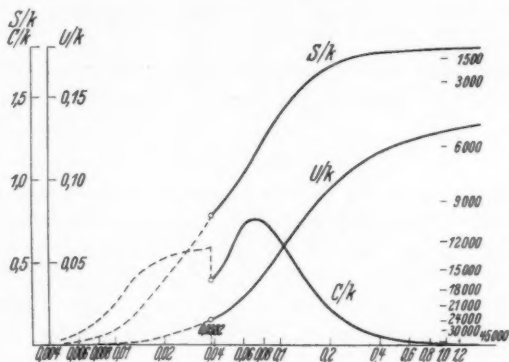


Abb. 4

ein Feld von 12000 Gauss die Entropie auf den kleineren Wert $s/k = 0,629$ heruntergedrückt. Wenn keine andere Störung existieren würde, müßte man deshalb, von 12000 Gauss im adiabatischen Prozeß ausgehend, den absoluten Nullpunkt selber erreichen. Im nächsten § 4 wird diese Frage noch diskutiert.

Die Messung der Temperatur kann genau nur durch Wärmemessungen erfolgen, bei welchen die zur gleichen (kleinen) Entropievermehrung bei der unbekannten tiefen und bei der bekannten höheren Temperatur notwendigen Wärmemengen bestimmt werden¹⁾. Das Verhältnis dieser Wärmemengen ist dann zugleich das Verhältnis der absoluten Temperaturen. Für eine vorläufige Beurteilung der erzielten Temperatur ist indessen die Bestimmung der Größe der erreichten Suszeptibilität sehr geeignet und wird vielfach benutzt. In der folgenden Tab. 1 sind deshalb die Werte der auf das einzelne Atom bezogenen Suszeptibilität χ_a dividiert durch μ_0^2/k für verschiedene Temperaturen angegeben. Außerdem ist noch eine dritte Spalte vorhanden, in der das Produkt $\chi_a T$ wieder als Vielfaches von μ_0^3/k enthalten ist.

1) F. Simon hat solche Messungen ausgeführt und berichtet darüber zusammen mit N. Kúrti u. P. Lainé, Compt. rend. 204. S. 754. 1937.

Tabelle 1

T	$\frac{\chi_a}{\frac{\mu_0^2}{k}}$	$\frac{\chi_a T}{\frac{\mu_0^2}{k}}$	T	$\frac{\chi_a}{\frac{\mu_0^2}{k}}$	$\frac{\chi_a T}{\frac{\mu_0^2}{k}}$
0		2,78	0,06	136	8,17
0,002	1480	2,97	0,08	116	9,28
0,004	792	3,17	0,10	99,1	9,91
0,006	559	3,36	0,2	56,0	11,2
0,008	442	3,54	0,4	28,8	11,5
0,01	373	3,73	0,6	19,3	11,6
0,02	229	4,58	0,8	14,5	11,6
0,04	165	6,58	1,0	11,6	11,6
			1,2	9,7	11,6

Der Berechnung der Tabelle liegen die Voraussetzungen dieses § 3 zugrunde; die angegebenen Werte müssen deshalb falsch werden bei Annäherung an das in § 4 zu diskutierende Gebiet tiefster Temperaturen, in welchem die gegenseitige Beeinflussung nicht mehr zu vernachlässigen ist. Die Tabelle ist nur deshalb auch auf das Gebiet sehr kleiner Werte von T ausgedehnt worden, um zu veranschaulichen, welchen Einfluß die Abnahme der Besetzung der oberen Energiestufe auf die χ -Werte hat. Die Formel, nach welcher die Berechnung von χ ausgeführt wurde, lautet

$$(12) \quad \chi_a = \frac{1}{9} \frac{\mu_0^2}{kT} \frac{25 + 160 \frac{1 - e^{-\eta}}{\eta} + 130 e^{-\eta}}{1 + 2e^{-\eta}}.$$

Nach dem obigen ist darin $\eta = \frac{3a}{kT}$ mit $\frac{3a}{k} = 0,186$ zu setzen. Man erhält sie, indem die Zustandssumme mit Hilfe der in (8') angegebenen Energiewerte w bis zur zweiten Potenz in H berechnet wird. Daraus folgt dann φ in gleicher Näherung und nach der ersten Beziehung der Gl. (2) das magnetische Moment für kleine Feldstärken proportional H . Mit Hilfe der genauen Energiewerte (8) würde es möglich sein, Entropie, Energie usw. in dem in diesem § 3 betrachteten Temperaturgebiet für alle Temperaturen und Feldstärken zu berechnen. Diese numerische Rechnung wurde aber nicht durchgeführt.

§ 4. Verhalten bei tieferen Temperaturen

Mit abnehmender Temperatur nähern wir uns dem Gebiete, in dem die gegenseitige magnetische Beeinflussung der Fe^{+++} -Ionen nicht mehr vernachlässigt werden kann. Wie in der Einleitung bemerkt, soll dieses Gebiet hier, trotz Bedenken, in einfachster Weise mit Hilfe des Weiss'schen molekularen Feldes unter Annahme

des Faktors $4\pi/3$ diskutiert werden. Zunächst fragen wir nach der Lage des Curiepunktes. Nennen wir die am Orte eines Ions wirksame Feldstärke vorübergehend F , so ist nach (12) das im Ion erzeugte mittlere Moment in der Grenze für kleine Werte von F :

$$(13) \quad \sigma = \frac{1}{9} \frac{\mu_0^2}{kT} F \frac{25 + 160 \frac{1 - e^{-\eta}}{\eta} + 130 e^{-\eta}}{1 + 2e^{-\eta}}.$$

Andererseits ist im Magnetfelde O doch immer dann ein Feld F wirksam, wenn der Körper spontan magnetisiert ist. Dieses Feld berechnet sich zu

$$(13') \quad F = \frac{4\pi}{3} n \sigma,$$

wenn n die Zahl der paramagnetischen Atome in cm^3 darstellt. Substituiert man nun in (13) den Wert für F aus (13'), so resultiert eine Bestimmungsgleichung für T , welche diejenige Temperatur liefert, unterhalb welcher spontane Magnetisierung ohne Hilfe von außen eintreten kann. Die Gleichung lautet

$$(14) \quad \frac{\eta}{9} \frac{25 + 160 \frac{1 - e^{-\eta}}{\eta} + 130 e^{-\eta}}{1 + 2e^{-\eta}} = \frac{3}{4\pi} \frac{3a}{\frac{\mu_0^2}{v}},$$

wenn $1/v$ statt n geschrieben wird, so daß v das Volumen darstellt, welches im Kristall zu einem paramagnetischen Ion gehört. Die Kantenlänge des Elementarbereiches für Eisen-Ammonium-Alaune ist bei Umgebungstemperatur $12,29 \text{ \AA}$; nehmen wir 12 \AA als richtige Zahl für tiefe Temperatur an und bedenken, daß 4 Ionen zum Elementarbereich gehören, so wird $v = 432 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$. Mit dem früher in § 3 angegebenen Wert von a folgt dann für die rechte Seite von (14) die Zahl 31,2. Durch Probieren erhält man leicht den zugehörigen Wert $\eta = \eta^*$, welcher (14) befriedigt. Es ergibt sich $\eta^* = 4,86$, und da η eine Abkürzung für $3a/kT$ ist, folgt hieraus die Temperatur des Curiepunktes $T = T^* = 0,038$.

Von F. Simon wurde ein Curiepunkt für Eisen-Ammonium-Alaun beobachtet bei $T = 0,034$. Mit Bezug auf die Lage des Curiepunktes ist das theoretisch gewonnene Resultat also durchaus befriedigend.

Um das Verhalten der Substanz für $H = 0$ unterhalb des Curiepunktes zu bestimmen, muß zunächst die bei einer beliebigen Temperatur vorhandene Sättigung und zugleich die Stärke des molekularen Feldes berechnet werden, daß sich unter diesen Umständen spontan eingestellt hat. Für die Energiestufen w_i gelten die allgemeinen Ausdrücke (8), wir werden hier die Feldstärke statt

mit H wieder mit F bezeichnen, um darauf hinzuweisen, daß wir es mit dem molekularen Felde zu tun haben. Das magnetische Moment, welches zu einer Stufe gehört, ist allgemein $-\frac{\partial w_i}{\partial F}$; für das mittlere beobachtbare Moment σ folgt also

$$(15) \quad \sigma = \frac{\sum -\frac{\partial w_i}{\partial F} e^{-\frac{w_i}{kT}}}{\sum e^{-\frac{w_i}{kT}}}.$$

Nach (8) sind die Ausdrücke w_i nach Abspalten des Faktors a Funktionen des Verhältnisses $\frac{\mu_0 F}{a}$, welches mit $\zeta = \frac{\mu_0 F}{a}$ bezeichnet werden soll. Es kann daher

$$(16) \quad w_i = a \omega_i(\zeta)$$

und

$$(16') \quad \frac{\partial w_i}{\partial F} = \mu_0 \frac{d\omega_i}{d\zeta}$$

geschrieben werden, wobei die ω_i die folgenden Funktionen von ζ darstellen

$$(17) \quad \begin{cases} \omega_1 \\ \omega_1' \end{cases} = 1 \pm \zeta \\ \begin{cases} \omega_2 \\ \omega_2' \end{cases} = -\frac{1}{2} \pm \zeta + \sqrt{(1 \pm 4\zeta)^2 + \frac{5}{4}} \\ \begin{cases} \omega_3 \\ \omega_3' \end{cases} = -\frac{1}{2} \pm \zeta - \sqrt{(1 \pm 4\zeta)^2 + \frac{5}{4}}.$$

Dementsprechend wird

$$(18) \quad \frac{\sigma}{\mu_0} = \frac{\sum -\frac{d\omega_i}{d\zeta} e^{-\frac{a}{kT} \omega_i}}{\sum e^{-\frac{a}{kT} \omega_i}}.$$

Andererseits ist bei $H = 0$

$$(19) \quad \frac{\sigma}{\mu_0} = \frac{a}{4\pi \frac{\mu_0^2}{3} v} \frac{\mu_0}{a} \left(\frac{4\pi}{3} \frac{\sigma}{v} \right) = \frac{a}{4\pi \frac{\mu_0^2}{3} v} \frac{\mu_0 F}{a} = \frac{a}{4\pi \frac{\mu_0^2}{3} v} \zeta,$$

da das molekulare Feld F nach unseren Annahmen sich zu

$$F = \frac{4\pi}{3} n \sigma = \frac{4\pi}{3} \frac{\sigma}{v}$$

berechnet.

Bei irgendeiner gegebenen Temperatur T muß also ζ und damit das spontane Feld F nach (18) und (19) bestimmt werden als Wurzel der Gleichung

$$(20) \quad \frac{a}{\frac{4\pi}{3} \frac{\mu_0^2}{v}} \zeta = \frac{\sum -\frac{d\omega_i}{d\zeta} e^{-\frac{a}{kT} \omega_i}}{\sum e^{-\frac{a}{kT} \omega_i}}.$$

Der Zahlenfaktor $\frac{a}{\frac{4\pi}{3} \frac{\mu_0^2}{v}}$ hat nach den früheren Angaben über a und v den Wert 10,4, die Größe a/k ist 0,0619. Sie ist eine charakteristische Temperatur, die mit Θ bezeichnet werden soll und die mit der Curietemperatur, welche sich zu $T^* = \frac{3}{4,86} \frac{a}{k}$ ergeben hatte, durch die Beziehung $\Theta = \frac{4,86}{3} T^* = 1,62 T^*$ zusammenhängt. In unserem Falle lautet daher die Bestimmungsgleichung (20) folgendermaßen:

$$(20') \quad 10,4 \zeta = \frac{\sum -\frac{d\omega_i}{d\zeta} e^{-\frac{\Theta}{T} \omega_i}}{\sum e^{-\frac{\Theta}{T} \omega_i}}.$$

Unter Zugrundelegung der Ausdrücke (17) für die 6 Größen wurde nun eine Tabelle mit doppeltem Eingange für die rechte Seite von (20') berechnet, in welcher die Zahlenwerte dieser Größe für die Werte

$$\frac{\Theta}{T} = 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2,0, 2,5, 3,0, 4,0, 6,0, 8,0 \quad \text{und} \\ \zeta = 0, 0,05, 0,07, 0,09, 0,11, 0,15, 0,20, 0,22, 0,24$$

eingetragen wurden. Mit Hilfe dieser Tabelle wurde dann durch Interpolation festgestellt, für welchen Wert von ζ bei gegebenem Wert von Θ/T die rechte Seite gleich $10,4 \zeta$ wurde.

Da $10,4 \zeta$ gleichbedeutend mit dem Werte σ/μ_0 ist, so hat man sofort den Verlauf der spontanen Magnetisierung als Funktion der Temperatur. Im Curiepunkte $\left(\frac{\Theta}{T} = 1,62\right)$ ist $\frac{\sigma}{\mu_0} = 0$, bei $\frac{\Theta}{T} = 1,6$ ergibt sich schon $\frac{\sigma}{\mu_0} = 0,709$, bei $\frac{\Theta}{T} = 2$ ist $\frac{\sigma}{\mu_0} = 1,396$ und bei $\frac{\Theta}{T} = 8$ hat σ/μ_0 den Wert 2,452 erreicht, was nahezu gleich dem maximalmöglichen Werte für $T = 0$ ist. Im Bereiche vom Curiepunkt bis zum absoluten Nullpunkte geht daher nach dieser Rechnung σ/μ_0 von 0 bis etwa 2,5, was einem Anwachsen des spontanen molekularen Feldes von $F = 0$ bis $F = 220$ Gauss entspricht. Die

theoretischen Werte der spontanen Magnetisierung sind wesentlich größer als die von F. Simon beobachteten. Andererseits muß man theoretisch erwarten, daß, wenn überhaupt spontane Magnetisierung der hier betrachteten Art auftritt, dieser immer der Größenordnung nach Werte $\frac{\sigma}{\mu_0} = 1$ zugeordnet sein müssen. Hier liegt also ein Widerspruch vor.

Schließlich ist es noch von Interesse, Energie und Entropie in dem Bereiche unterhalb der Curietemperatur zu betrachten. Um jene zu berechnen, kann man von der folgenden Behauptung ausgehen. Man setze

$$(21) \quad F = H + \frac{4\pi}{3} n f,$$

definiere dann die 6 Ausdrücke w_i dadurch, daß man in (8) überall H durch F ersetzt und bestimme jetzt die Funktion $f = f(H, T)$ durch die implizite Gleichung

$$(22) \quad f = \frac{\sum -\frac{\partial w_i}{\partial F} e^{-\frac{w_i}{kT}}}{\sum e^{-\frac{w_i}{kT}}}.$$

Das thermodynamische Potential φ wird dann durch den Ausdruck

$$(23) \quad \varphi = -kT \ln \sum e^{-\frac{w_i}{kT}} + \frac{4\pi}{3} n \frac{f^2}{2}$$

dargestellt.

In der Tat folgt dann

$$(24) \quad \sigma = -\frac{\partial \varphi}{\partial H} = kT \frac{\partial \ln \sum}{\partial F} \left[1 + \frac{4\pi}{3} n \frac{\partial f}{\partial H} \right] - \frac{4\pi}{3} n f \frac{\partial f}{\partial H} = f(H, T)$$

wie es sein muß.

Ferner ergibt sich

$$(25) \quad \frac{s}{k} = -\frac{1}{k} \frac{\partial \varphi}{\partial T} = \ln \left(\sum e^{-\frac{w_i}{kT}} \right) + \frac{\sum \frac{w_i}{kT} e^{-\frac{w_i}{kT}}}{\sum e^{-\frac{w_i}{kT}}}$$

und

$$(26) \quad u = \varphi + Ts + H\sigma = \frac{\sum (w_i - F \frac{\partial w_i}{\partial F}) e^{-\frac{w_i}{kT}}}{\sum e^{-\frac{w_i}{kT}}} - \frac{4\pi}{3} n \frac{f^2}{2},$$

was für $H = 0$ (wobei F in $F = \frac{4\pi}{3} n f$ übergeht)

$$(26') \quad n = \frac{\sum w_i e^{-\frac{w_i}{kT}}}{\sum e^{-\frac{w_i}{kT}}} + \frac{4\pi}{3} n \frac{\sigma^2}{2}$$

liefert.

Da nach der vorher besprochenen numerischen Rechnung zusammengehörige Werte von ζ und T bekannt sind, können Zahlenwerte für s/k und u/k ohne weiteres berechnet werden. Diese Berechnung wurde durchgeführt; ihr Resultat wurde benutzt, um die Abb. 4 zu vervollständigen durch die gestrichelten Kurvenstücke. Die gestrichelte Kurve für die spezifische Wärme wurde durch numerische Differentiation erhalten. Der Sicherheit wegen wurde diese Differentiation sowohl an den Kurvenwerten von s/k wie an denen von u/k durchgeführt, was befriedigend übereinstimmende Werte für c/k lieferte.

Vergleicht man die so theoretisch erhaltene Kurve für c/k mit der Skizze, welche die experimentellen Ergebnisse von F. Simon darstellt, so ist die Übereinstimmung in der Nähe des Curiepunktes schlecht. Experimentell erhält man in der Nähe dieses Punktes einen viel steileren Anstieg und Abfall¹⁾. Es wird also auch hierdurch wieder nahegelegt, daß die vorläufige theoretische Behandlung der gegenseitigen magnetischen Wirkung noch sehr viel zu wünschen übrig läßt. Trotz alledem scheint aber sicher zu sein, daß es jene gegenseitige Beeinflussung ist, welche bei tiefen Temperaturen den Abfall der Entropie herbeiführt und damit der Abkühlung eine praktische Grenze setzt. Da die Größenordnung dieser Wirkung nicht wesentlich beeinflußt werden kann, wird voraussichtlich das weitere Vordringen zum absoluten Nullpunkte über einige Tausendstel-Grad hinaus nur unter Verwendung des Kernmagnetismus möglich sein.

Herrn Dinichert möchte ich bestens danken für seine Hilfe bei der numerischen Rechnung.

1) N. Kúrti, P. Lainé u. F. Simon, *Compt. rend.* **204**, S. 754. 1937.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, 19. Januar 1938.

(Eingegangen 20. Januar 1938)

Rechnungen über das magnetische Verhalten von kleinen Metallstücken bei tiefen Temperaturen

Von F. Hund

(Mit 4 Abbildungen)

1. Fragestellung

Durch eine Rechnung von Landau¹⁾ ist gezeigt worden, daß in der magnetischen Suszeptibilität der Metalle neben dem vom Elektronenspin herrührenden Paramagnetismus noch ein diamagnetisches Glied vorhanden ist. Für den Diamagnetismus war wesentlich die Quantelung der Elektronenbahnen im Magnetfeld. Die Folgen dieser Quantelung sind besonders drastisch bei sehr tiefen Temperaturen, wenn die Energie kT zur Überbrückung der bei der Quantelung auftretenden Termabstände $\frac{e\hbar}{mc}B$ nicht ausreicht. Die Theorie ergibt nach Peierls²⁾ plötzliche Schwankungen der Magnetisierung als Funktion des Magnetfeldes. Der Betrag der Magnetisierung ist aber nicht von anderer Größenordnung als bei höheren Temperaturen.

Die Entdeckung von Meissner und Ochsenfeld³⁾, daß ein Supraleiter diamagnetisches Verhalten zeigt, vielmals stärker als der gewohnte Diamagnetismus von Metallen, warf die Frage auf, wie man solchen starken Diamagnetismus modellmäßig verstehen könnte und legte die andere Frage nahe, ob die aufregende Tatsache des Suprastromes (ohne Joulesche Wärme) vielleicht irgendwie zusammenhinge mit dem Strom, der bei der Erklärung der Magnetisierung durch Ströme in dem magnetischen Metall zu fließen hätte. Nun hat in der Tat ein solcher „Ampère-Weberscher“ Strom keine Joulesche Wärme; aber nach gewöhnlicher Anschauung fließt er im magnetisierten Körper in geschlossenen Bahnen, so daß durch einen ganzen Querschnitt, dessen Rand auf oder außerhalb der Grenzfläche des magnetisierten Körpers verläuft, keine Ladung

1) L. Landau, Ztschr. f. Phys. **64**. S. 629. 1930; E. Teller, ebenda **67**. S. 311. 1931; R. Peierls, ebenda **80**. S. 763. 1933; Handb. d. Phys. Bd. 24/2, Beitrag Sommerfeld u. Bethe, S. 477.

2) R. Peierls, Ztschr. f. Phys. **81**. S. 186. 1933.

3) W. Meissner u. R. Ochsenfeld, Naturw. **21**. S. 787. 1933.

fließt. Die zweite uns gestellte Frage ist damit die, ob dieses Verschwinden des Gesamtstromes wirklich notwendig mit der Tatsache eines reibungsfrei laufenden (Ampère-Weberschen) Stromes, der einer Magnetisierung entspricht, verknüpft ist.

Zur Verschärfung der zweiten Frage bedienen wir uns der in den Maxwellchen Gleichungen gefaßten Begriffe. Die Gleichungen¹⁾

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{B} = -\operatorname{rot} \mathfrak{C} \\ \mathfrak{C} = \operatorname{rot} \mathfrak{B} - \mathfrak{s} \\ \operatorname{div} \mathfrak{C} = \varrho \\ \operatorname{div} \mathfrak{B} = 0 \\ \mathfrak{s} = \mathfrak{i} + \operatorname{rot} \mathfrak{M} + \mathfrak{P}. \end{array} \right.$$

(im leeren Raum sind \mathfrak{M} und \mathfrak{P} Null) stimmen inhaltlich mit der üblichen Fassung überein; die Abweichung in der Form rührt daher, daß wir bei der Stromdichte \mathfrak{s} den der Magnetisierung entsprechenden Strom $\operatorname{rot} \mathfrak{M}$ mitzählen (und die die Polarisierung ändernde Ladungsverschiebung, die im folgenden nicht betrachtet wird). Der Anteil $\operatorname{rot} \mathfrak{M}$ hat die Eigenschaft, für einen ganzen Querschnitt des magnetisierten Körpers den Gesamtstrom Null zu geben, denn in

$$\iint d\mathfrak{f} \operatorname{rot} \mathfrak{M} = \oint \mathfrak{M} d\mathfrak{r}$$

verläuft dann das Linienintegral in einem Gebiet mit $\mathfrak{M} = 0$. Die fünfte der Gl. (1) ist nur angegeben, um die Beziehung zur gewöhnlichen Ausdrucksweise zu zeigen. Will man Felder ausrechnen, so hat man die vier „Grundgleichungen“ durch eine „Materialgleichung“ für \mathfrak{s} zu ergänzen; für viele Körper gilt z. B. genähert

$$\mathfrak{s} = \sigma \mathfrak{C} + \operatorname{rot} \chi \mathfrak{B} + \kappa \mathfrak{C};$$

Die zweite Frage ist jetzt die, ob aus dem quantentheoretischen Modell eines Metalls irgendwie folgt, daß der Anteil in der Materialgleichung für \mathfrak{s} , der einen reibungsfreien Strom bedeutet, die Form $\operatorname{rot} \mathfrak{M}$ hat.

Auf die eine der gestellten Fragen, ob es Modelle gibt, die starken Diamagnetismus liefern, liegt insofern eine Antwort vor, als verschiedentlich bemerkt wurde²⁾, daß ein begrenztes quantenmechanisches System nicht zu großer Ausdehnung mit beweglichen

1) Faktoren ϵ_0 und μ_0 bzw. c und 4π sind weggelassen.

2) F. u. H. London, *Physica* 2. S. 341. 1935; *Proc. Roy. Soc. (A)* 149. S. 71. 1935 und weitere Arbeiten; J. C. Slater, *Phys. Rev.* 52. S. 214. 1937.

Elektronen darin wegen der Diskretheit seiner Energiezustände solchen starken Diamagnetismus zeigen kann. Auf die zweite Frage, ob die Abwesenheit der Jouleschen Wärme notwendig die Unmöglichkeit eines von Null verschiedenen Gesamtstromes durch einen ganzen Querschnitt des Körpers zur Folge hat, antwortet eine Untersuchung von F. London¹⁾ über das magnetische Verhalten aromatischer Ringe, worin er zeigt, daß im Temperaturgleichgewicht ein Strom um das Loch eines solchen Ringes fließen kann; allerdings ist die Kleinheit dieses Ringes Voraussetzung.

Im folgenden seien einige ganz einfache Rechnungen solcher Fälle angegeben. Dabei ergibt sich, daß das Zustandsgebiet, in dem kleine Metallstücke stark diamagnetisch sind, zum Teil eine Begrenzung hat, auf der die Magnetisierung sich un stetig ändert.

2. Allgemeines

Vernachlässigen wir die Wechselwirkung der Elektronen, soweit sie sich nicht durch ein statisches Kraftfeld für jedes einzelne Elektron darstellen läßt, so gilt für die einzelnen Elektronen die Schrödingersche Gleichung (Ladung $-e$)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + \frac{\hbar e}{i m c} \mathfrak{A} \operatorname{grad} \psi + \left(\frac{e^2}{2 m c^2} \mathfrak{A}^2 + V - E \right) \psi = 0;$$

dabei wird für das Vektorpotential \mathfrak{A}

$$\mathfrak{B} = \operatorname{rot} \mathfrak{A}; \quad \operatorname{div} \mathfrak{A} = 0$$

vorausgesetzt; V enthält den Einfluß der Begrenzung des Metallstückes (bei einer Berücksichtigung des Gitters der Atomreste enthielte es auch den Einfluß dieser). Ein Elektron gibt zur Stromdichte den Beitrag

$$\vec{s} = \frac{i \hbar e}{2 m} (\psi^* \operatorname{grad} \psi - \psi \operatorname{grad} \psi^*) - \frac{e^2}{m c} \mathfrak{A} \psi^* \psi.$$

Ein homogenes Feld in der z -Richtung kann u. a. durch das Vektorpotential mit den Komponenten

$$-B y; \quad 0; \quad 0$$

oder durch das Vektorpotential mit den Komponenten

$$-\frac{1}{2} B y; \quad \frac{1}{2} B x; \quad 0$$

dargestellt werden; die erste Wahl ist zweckmäßig, wenn V nicht von x abhängt (in der x -Richtung unbegrenzter Draht); die zweite

1) F. London, Journ. de phys. (7) 8. S. 397. 1937.

Wahl ist zweckmäßig, wenn V in Zylinderkoordinaten $z r \varphi$ nicht von φ abhängt. Im ersten Fall erhält man mit

$$\psi = e^{i n \varphi} f(y z)$$

die Gleichungen

$$(2) \quad \begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta f + \left[\frac{1}{2m} \left(\hbar x - \frac{e}{c} B y \right)^2 + V - E \right] f = 0 \\ \mathfrak{B}_z = -\frac{e}{m} \left(\hbar x - \frac{e}{c} B y \right) f^* f. \end{cases}$$

Im zweiten Fall erhält man mit

$$\psi = e^{i \lambda \varphi} f(z r)$$

die Gleichungen

$$(3) \quad \begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar \lambda}{r} + \frac{e B r}{2c} \right)^2 + V - E \right] f = 0 \\ \mathfrak{B}_\varphi = -\frac{e}{m} \left(\frac{\hbar \lambda}{r} + \frac{e B r}{2c} \right) f^* f, \end{cases}$$

wo \mathfrak{B}_φ die Komponente senkrecht zur Ebene $\varphi = \text{const}$ in der Richtung wachsender φ ist. Wenn der entstehende Gesamtstrom (aller Elektronen) die Form $\text{rot } \mathfrak{M}$ hat, so kann man die Magnetisierung leicht aus der Gesamtenergie ($E = \sum E_n$ aller Elektronen) finden. Entsprechend der Beziehung für die Energiedichte (in bestimmten Einheiten)

$$\eta = \frac{1}{8\pi} \mathfrak{B}^2 - \int \mathfrak{M} d\mathfrak{B},$$

von der die quantentheoretische Rechnung nur das zweite Glied liefert, gewinnen wir die Magnetisierung ($M = \int \mathfrak{M} d\tau$) eines Körpers im homogenen Feld mit

$$M = - \frac{dE}{dB}.$$

Da wir hier Elektronentheorie treiben, rechnen wir nur mit einer der beiden Feldgrößen \mathfrak{H} und \mathfrak{B} . Da wir die Ströme, die Magnetisierung bedeuten, mitzählen, ist die grundlegende Beziehung

$$\text{rot } \mathfrak{B} = \frac{4\pi}{c} \mathfrak{B};$$

wir kennzeichnen darum das Feld durch \mathfrak{B} .

3. Einzelnes kleines Metallstück

Wir betrachten ein allseitig begrenztes Metallstück von Rotations-symmetrie in einem homogenen Magnetfeld ($B = \text{const}$) in der Richtung der Symmetrieachse und idealisieren das Metallstück durch ein Potential $V(zr)$. Nach (3) wird die Energie der einzelnen Elektronen

$$(4) \quad E(\lambda n_z n_r; B) = \frac{e\hbar}{2mc} \cdot \lambda B + F(|\lambda| n_z n_r; B^2),$$

wo F nicht mehr vom Vorzeichen von λ abhängt; für kleine B wird

$$E = \frac{e\hbar}{2mc} \lambda B + F(|\lambda| n_s n_r; 0) + \frac{e^2}{8mc^2} \bar{r}^2 B^2.$$

Beim absoluten Nullpunkt der Temperatur sind im Minimum der Gesamtenergie diese Zustände bis zu einer scharfen Grenze besetzt; die Anzahl der Elektronen sei derart, daß für $B = 0$ im obersten besetzten Zustand (es sei dort nicht gerade $\lambda = 0$) die Komponenten $\lambda = |\lambda|$ und $\lambda = -|\lambda|$ beide besetzt sind. Für ganz kleine B fällt dann in der Gesamtenergie E aller Elektronen das von λB herrührende Glied weg und die Magnetisierung

$$M = - \frac{dE}{dB}$$

ist diamagnetisch. Wegen des $8c^2$ im Nenner wird die Suszeptibilität von der Größenordnung 10^{-5} , wenn das Metallstück die Ausdehnung eines Atoms und wenige Elektronen hat. Die Suszeptibilität wird größer in dem Maße, in dem die Ausdehnung (und \bar{r}^2) zunimmt, wenn man die Zahl der Elektronen in der Raumeinheit festhält; beim Querschnitt 10^5 Atomquerschnitte wird sie von der Größenordnung 1. Dies gilt nur für ganz kleine Felder. Von einem gewissen B ab erhalten wir zwei Elektronen mehr mit negativem λ als mit positivem; es tritt zu der negativen (diamagnetischen) Magnetisierung plötzlich eine konstante positive Magnetisierung hinzu, und dies wiederholt sich nach einem gewissen Zuwachs von B . Abb. 1a stellt eine mögliche Termverteilung dar, die dick gezeichneten Zustände sind bei $T = 0$ besetzt, die dicke Linie in Abb. 1b gibt die Gesamtenergie als Funktion von B und die dicke Linie in Abb. 1c die Magnetisierung.

Die Einzelheiten dieser Ergebnisse hängen von den besonderen zufälligen Eigenschaften der Terme (Abstände und λ) in der Nähe der Besetzungsgrenze ab. Der Größenordnung nach ist aber der Sprung in M dem Wert von $|M|$ gleich.

Sind λ_1 und λ_2 die $|\lambda|$ -Werte der Terme, die sich beim ersten M -Sprung überschneiden, so ist die Gesamtenergie bis auf eine gleichgültige Konstante

$$E = \frac{e^2}{8mc^2} \sum \bar{r}^2 \cdot B^2 + \left\{ \begin{array}{l} 0 \\ D - \frac{e\hbar}{2mc} B(\lambda_1 + \lambda_2), \end{array} \right.$$

die Magnetisierung

$$M = - \frac{e^2}{4mc^2} \sum \bar{r}^2 \cdot B + \left\{ \begin{array}{l} 0 \\ \frac{e\hbar}{2mc} (\lambda_1 + \lambda_2). \end{array} \right.$$

Ist R der Radius, L die Länge unseres Rotationskörpers, so hat die Zahl der Elektronen die Größenordnung $R^3 L/a^3$ (a atomare Längeneinheit \hbar^2/mc^2); die Größenordnungen der Glieder unserer Gleichungen sind durch

$$\sum \bar{r}^2 = 4\alpha \frac{R^4 L}{a^3}; \quad \lambda_1 + \lambda_2 = 2\beta \frac{R}{a}; \quad D = \gamma \frac{a^3}{R^3 L} \frac{mc^4}{\hbar^2}$$

gegeben, wo α, β, γ die Größenordnung 1 haben. Das gibt

$$\frac{M}{e \hbar / m c} = -\alpha \cdot \frac{R^4 L}{a^5} \cdot \frac{B}{c m^2 e^3 / \hbar^3} + \left\{ \begin{matrix} 0 \\ \beta \frac{R}{a} \end{matrix} \right.$$

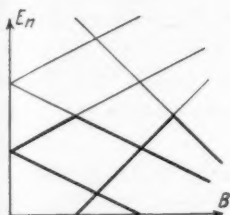


Abb. 1a. Beispiel eines Termschemas der einzelnen Elektronen



Abb. 1b. Gesamtenergie

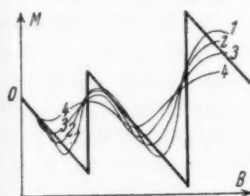


Abb. 1c. Magnetisches Moment

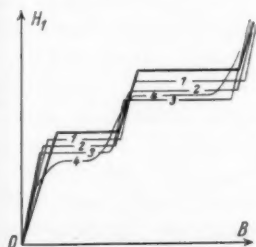


Abb. 1d. Beziehung zwischen magnetischer Induktion und äußerem Feld

Die Magnetisierung springt bei

$$\frac{B}{c m^2 e^3 / \hbar^3} = \frac{\gamma}{\beta} \frac{a^4}{R^3 L}$$

von

$$\frac{M}{e \hbar / m c} = -\frac{\alpha \gamma}{\beta} \frac{R}{a}$$

auf

$$\frac{M}{e \hbar / m c} = \left(-\frac{\alpha \gamma}{\beta} + \beta \right) \frac{R}{a}$$

Die atomare Feldeinheit

$$c m^2 e^3 / \hbar^3 \text{ ist } 2,35 \cdot 10^9 \text{ Gauss.}$$

Um z. B. eine Magnetisierung zu erhalten, die $\frac{M}{\mathfrak{B}} = -1$ entspricht, ferner einen Termabstand D von etwa 10^{-5} atomaren Energieeinheiten oder $3k$ Grad (k Boltzmannsche Konstante) und ein kritisches Magnetfeld von etwa 10^{-7} atomaren Feldeinheiten oder 200 Gauss, muß man R etwa 100, L etwa 10 Atomradien groß wählen.

Wir haben nun zu beachten, daß man bei einer Messung des magnetischen Verhaltens nicht die Abhängigkeit des Momentes M vom „inneren“ Feld \mathfrak{B} mißt, sondern die Abhängigkeit der Größe M , \mathfrak{M} oder \mathfrak{B} von einem außen angelegten Feld, das wir \mathfrak{H}_1 nennen wollen. Bei

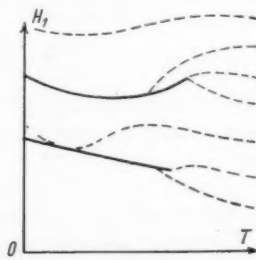


Abb. 1e. Zustandsdiagramm

einem langgestreckten Körper ist innen und außen \mathfrak{H} praktisch gleich diesem \mathfrak{H}_1 und infolgedessen

$$(5) \quad \mathfrak{H}_1 = \mathfrak{B} - 4\pi \mathfrak{M}(\mathfrak{B});$$

bei einer anderen Form des Körpers ist an \mathfrak{H}_1 noch ein Zahlenfaktor anzubringen. Wenn z. B. $\mathfrak{M}/\mathfrak{B}$ sehr stark negativ ist, so bedeutet das sehr kleines $\mathfrak{B}/\mathfrak{H}_1$. Der Grenzfall des starken Diamagnetismus ist $\mathfrak{B}=0$ ¹⁾. Schon $\frac{\mathfrak{M}}{\mathfrak{B}} = -1$ bedeutet $\mathfrak{B} = \frac{1}{1+4\pi} \mathfrak{H}_1$, also „fast $\mathfrak{B} = 0$ “.

Um $\mathfrak{B}(\mathfrak{H}_1)$ zu erhalten, haben wir das $\mathfrak{M}(\mathfrak{B})$ -Diagramm der Gl. (5) entsprechend affin zu transformieren. Streng genommen ist

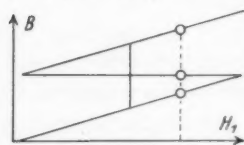


Abb. 2.
Mehrdeutiges $\mathfrak{B}(\mathfrak{H}_1)$

bei uns (wie etwa aus einer Berechnung des Stromes folgt) \mathfrak{M} nicht konstant; der Fehler, den wir machen, wenn wir für \mathfrak{M} unser durch das Volumen dividiertes Moment M setzen, ist belanglos, solange die Suszeptibilität klein gegen 1 ist; unsere Abbildungen gelten aber nur qualitativ, wenn sie mit 1 vergleichbar wird. Da aber eine

Rechnung mit nicht gleichförmigem \mathfrak{B} unbequem ist, wollen wir es dabei lassen. Die $\mathfrak{B}(\mathfrak{H}_1)$ -Kurve für $T=0$ erhält dann die Form der Abb. 2. Für gewisse \mathfrak{H}_1 -Werte gibt es drei Lösungen für \mathfrak{B} , und eine thermodynamische Überlegung, wie sie bei der van der Waalschen Zustandsgleichung und bei Betrachtungen über den Ferromagnetismus vorkommt, zeigt, daß die wahrscheinlichen Werte einer $\mathfrak{B}(\mathfrak{H}_1)$ -Kurve angehören, die ein Stück parallel der \mathfrak{B} -Achse läuft und von der ursprünglichen Kurve zwei gleichgroße Flächenstücke abschneidet.

Wenn wir für einen Augenblick die Bedingung $T=0$ aufgeben, und T und H_1 als Zustandsvariable annehmen, so wird das Verhalten durch

$$dS = \frac{dE - H_1 dM}{T}$$

bestimmt; bei festgehaltenen Werten von T und H_1 ist der wahrscheinlichste Wert der mit kleinstem

$$Z = E - TS - MH_1$$

und das führt auf die genannte senkrechte Verbindung. Für kleinere H_1 kann ein (irreversibler) Übergang vom größten zum kleinsten der drei B -Werte eintreten, für größere H_1 ein (irre-

1) Vgl. G. C. Wick, Phys. Rev. 52. S. 526. 1937.

versibler) Übergang vom kleinsten zum größten; auf der senkrechten Verbindung ist der Übergang reversibel.

Unter bestimmten Verhältnissen im Termschema (Abb. 1a) kann es auch vorkommen, daß der größte B -Wert bereits bei $\mathfrak{H}_1 = 0$ der wahrscheinlichere ist.

Wenn der Körper (er sei wesentlich größer als ein Atom) bei $T = 0$ starken Diamagnetismus zeigt, so ist das Gebiet dieses Diamagnetismus durch einen Schwellenwert des äußeren Magnetfeldes begrenzt, bei dem \mathfrak{B} von einem sehr kleinen auf einen größeren Wert springt.

Um den Einfluß der Temperatur zu untersuchen, nehmen wir unser quantenmechanisches System in Berührung mit einem Wärmebehälter gegebener Temperatur an und betrachten die zeitlichen Mittelwerte der Magnetisierung, schärfer gesagt: wir nehmen für die Besetzung der einzelnen Elektronen die der Fermistatistik entsprechenden Wahrscheinlichkeiten

$$\frac{1}{1 + e^{\frac{E - \zeta}{kT}}}$$

an, bilden damit die Gesamtenergie als Funktion von B und T , die Magnetisierung und schließlich $B(T, H_1)$. In Abb. 1b, 1c, 1d ist das graphisch ausgeführt; die dünnen Kurven 1, 2, 3, 4 entsprechen Temperaturen größer als Null. Je nach den zufälligen Eigenschaften der Terme in Abb. 1a nimmt der Schwellenwert des Feldes H_1 mit T zu oder ab. Es kommt vor, daß die Grenzkurve $H_1(T)$ bei einem $H_1 \neq 0$ aufhört und dann ein stetiger, wenn auch rascher Übergang von kleinen zu größeren \mathfrak{B} -Werten einsetzt. Es kommt auch vor, daß die Unstetigkeitskurve bis $H_1 = 0$ geht. Die Größenordnung der Temperatur, bei der \mathfrak{B} zu größeren Werten übergeht, ist natürlich durch $\Delta E/k$ gegeben, wo ΔE der Termabstand für $B = 0$ an der Besetzungsgrenze ist. In Abb. 1e ist die Sprungkurve und noch eine bei höheren H_1 eingezeichnet; die gestrichelten Kurven sind Kurven $\mathfrak{B} = \text{const.}$

Wir haben bisher Rotationssymmetrie des Metallstückes angenommen, weil da die Rechnung ganz einfach war. Die wesentlichen qualitativen Züge bleiben aber auch im allgemeinen Fall eines kleinen Metallstückes. Bei $T = 0$ und kleinem B haben wir zunächst das Überwiegen des diamagnetischen Effektes. In dem Maße, in dem sich die Eigenfunktionen der Elektronen mit zunehmendem B verändern, finden sich unter den besetzten mehr mit einem negativen Mittelwert des Drehimpulses um die Feldachse und damit stellt sich auch ein paramagnetischer Effekt ein. $M(B)$

wird dabei keine Zacken zeigen, da der Mittelwert des Gesamtdrehimpulses um die Feldachse sich stetig ändert.

Der Einfluß des Elektronenspins läßt sich leicht hinzufügen und ändert nichts Wesentliches.

4. Gemische kleiner Metallstücke

Wenn wir ein Gemisch von solchen Metallstücken annehmen, wie wir sie eben betrachteten, so sind natürlich die Ausdehnungen der Stücke und die Termschemata etwas verschieden. Wenn keine besondere Auswahl getroffen wird, kommen alle ΔE unterhalb einer durch eine Mindestgröße gegebenen oberen Grenze gleichmäßig vor (da E von drei Quantenzahlen in verschiedener Weise abhängt). Für $T = 0$ sind also die Stellen von B , wo die Magnetisierung springt, gleichmäßig verteilt, die Größe des Sprunges hängt von den λ -Werten ab, ist also mit der Lage der Sprungstelle nicht systematisch gekoppelt. Diamagnetische und paramagnetische Glieder mitteln sich dann weg.

Anders ist es, wenn wir Gemische mit bestimmter Auswahl herstellen, etwa das magnetische Verhalten der beweglich angenommenen Stücke dazu benutzen, Gemische aus Teilchen herzustellen, die in einem gewissen Bereich tiefer Temperaturen stark diamagnetisch sind¹⁾. Legen wir die Termschemata (Abb. 1a entsprechend) dieser Metallstückchen aufeinander, so bleibt für kleine B ein Gebiet frei, während darum herum ziemlich gleichmäßige Termdichte herrscht. Bilden wir $\mathfrak{B}(\mathfrak{S}_1)$, so erhalten wir bei tiefen Temperaturen ähnliches wie bei einem einzigen Stück, die Sprünge bei höheren Temperaturen fallen aber weg, dort erhalten wir ungefähr $\mathfrak{B} = \mathfrak{S}_1$; in Abb. 3a bis 3e ist ein solches Beispiel durchgeführt. Durch Abänderung der Begrenzung der Termücke in Abb. 3 kann man das Ergebnis etwas abändern.

5. Ströme ohne Energiezerstreuung

Wie London²⁾ bemerkt hat, ist der Diamagnetismus der aromatischen Ringmolekeln mit einem Strom um das Ringloch herum verbunden; dieser Strom erfährt keine Energiezerstreuung, denn er gehört zum tiefsten Zustand der Energie.

1) „Man nehme“ ein lockeres Pulver sehr kleiner Metallteilchen und sendere sie mit einem inhomogenen Magnetfeld bei sehr tiefen Temperaturen (zu der Frage der technischen Möglichkeit einer experimentellen Verwirklichung möchte ich natürlich keine Stellung nehmen).

2) F. London, Journ. de phys. (7) 8. S. 379. 1937.

Unsere Rechnung über das rotationssymmetrische kleine Metallstück besagt dasselbe, wenn wir dafür einen Ring annehmen. Für die Energie der einzelnen Elektronen gilt auch hier der Ausdruck (4). Für jedes Elektron bedeutet

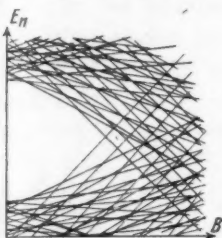


Abb. 3a. Beispiel der Termstruktur für die Elektronen eines Gemisches



Abb. 3b. Gesamtenergie

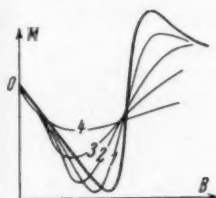


Abb. 3c. Magnetisches Moment

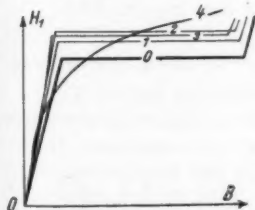


Abb. 3d. Beziehung zwischen magnetischer Induktion und äußerem Feld

$$\bar{s}_\varphi = -\frac{e}{m} \left(\frac{\hbar \lambda}{r} + \frac{eBr}{2c} \right) f^* f$$

einen Beitrag

$$\int \bar{s}_\varphi \cdot d\mathbf{r} dz = -\frac{e}{2\pi m} \left(\hbar \lambda \frac{1}{r^3} + \frac{eB}{2c} \right)$$

zum Strom durch einen vom Ringloch nach außen gehenden Querschnitt. Bei $T=0$ und hinreichend schwachem B -Feld sind $\lambda = |\lambda|$ und $\lambda = -|\lambda|$ gleichstark vertreten, so daß sich der Strom

$$= -\frac{e^2 B}{4\pi mc} n$$

ergibt, wo n die Zahl der Elektronen ist; er fließt um das Loch herum. Er stellt für $T=0$ einen Zustand des Gleichgewichtes dar. Ein gewöhnlicher Leitungsstrom hätte zwar im Grenzfall $T=0$ im idealen Gitter auch keinen Widerstand; aber da es kein Zustand des Gleichgewichtes wäre, genügt geringe Störungen, um die Energie zu zerstreuen. Sobald bei unserem kleinen Ring bei $T=0$ das Magnetfeld so stark wird, daß der Sprung in der Magnetisierung eintritt, tritt im Strom wegen der Bevorzugung negativer λ zu dem bisherigen Strom ein ihm entgegengesetzter Strom um das

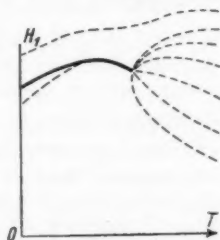


Abb. 3e. Zustandsdiagramm

Loch auf, der mehr am inneren Rand fließt; der Gesamtstrom um das Loch ist im allgemeinen nicht Null, sondern hängt von den zufälligen Größenverhältnissen des Ringes ab. Dieser Gesamtstrom um das Loch als Funktion von B sieht etwa so aus, wie Abb. 4 angibt.

Für $T > 0$ findet auch für kleine B eine Bevorzugung der negativen λ im Temperaturgleichgewicht statt, doch macht dies für kleine T zunächst nicht viel aus, so daß ein wesentlicher Teil des der diamagnetischen Magnetisierung entsprechenden Stromes um das Loch herumfließt; dieser Strom hat keine Joulesche Wärme, da die Besetzung der Zustände dem Temperaturgleichgewicht entspricht. Natürlich kann um das Loch auch ein anderer Strom fließen, dann sind aber die Zustände anders besetzt und jede Störung (wie die Wechselwirkung mit dem Metallgitter) zerstreut die Energie.

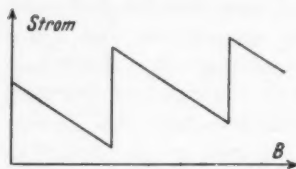


Abb. 4. Strom um das Loch im Ring

Bei diesen kleinen Ringen auf tiefen Temperaturen kann die Dichte des die Magnetisierung bildenden Stromes also nicht in der Form $\text{rot } \mathfrak{M}$ dargestellt werden. Wollte man formal an der Darstellung $\vec{s} = \vec{i} + \text{rot } \mathfrak{M}$ der Stromdichte festhalten, so müßte man diesen Strom, trotz seines „Ampère-Weberschen Charakters“, zu i rechnen.

Bei größeren Ringen erhalten wir wegen der kleinen Termabstände schon bei schwachen Feldern praktisch keine Magnetisierung mehr. Der Strom um das Loch nimmt noch schneller ab als der Magnetisierung entspricht, da diese durch einen Strom gebildet wird, der zum Teil außen in der einen Richtung, innen in der anderen Richtung um das Loch fließt.

Das eine betrachtete Beispiel zeigt schon, daß die Zweiteilung des Stromes in

$$\vec{i} + \text{rot } \mathfrak{M},$$

wo i eine Energiezerstreuung erfährt, nicht streng gültig ist, sondern eine den praktischen Zwecken genügende Näherung darstellt.

Betrachten wir z. B. einen geraden Draht mit gleichbleibendem Querschnitt in einem homogenen Magnetfeld, das auf dem Draht senkrecht steht. Wir haben den Fall der Gl. (2), wobei $V(y, z)$ die Begrenzung des Drahtes angibt. In genügendem Abstand von dieser Begrenzung ist die Eigenfunktion f außer durch E nur durch das Glied $\frac{1}{2m} \left(\hbar x - \frac{e}{c} B y \right)^2$ bestimmt, insbesondere ist $f^* f$ sym-

metrisch zu der Ebene $\hbar \kappa - \frac{e}{c} B y = 0$. Der Ausdruck für \tilde{s}_x zeigt dann, daß schon in diesem einen Elektronenzustand ebensoviel Strom in der einen Richtung hin, wie in der anderen Richtung zurückfließt. Schon für das einzelne Elektron ist hier der Strom durch rot \mathfrak{M} darstellbar. In der Nähe der Drahtoberfläche ist das anders. Ein in der y -Richtung ansteigendes V verlagert $f^* f$ mehr nach Stellen, wo $\hbar \kappa - \frac{e}{c} B y > 0$; solche Zustände haben also einen Gesamtstrom in der $-x$ -Richtung¹⁾. An der gegenüberliegenden Drahtoberfläche gibt es einen Strom in der $+x$ -Richtung. Wenn $V(y)$ sich symmetrisch verhält, heben sich diese Ströme im Gesamtstrom genau auf (nicht im magnetischen Moment, wie Landaus Rechnung zeigt).

Die Erschütterung der Gleichung $\tilde{s} = i + \text{rot } \mathfrak{M}$, wo nur das zweite Glied einen reibungsfreien Strom darstellt, durch das Gegenbeispiel des kleinen Ringes bei tiefen Temperaturen ist (eben wegen der notwendigen Kleinheit des Ringes) noch geringfügig. Allerdings haben wir für größere Körper die Gleichung nicht allgemein begründen können, sie dürfte auch streng gar nicht gelten. Trotz der Ähnlichkeiten, die die betrachteten Beispiele mit dem Verhalten von Supraleitern haben, ist noch nicht zu sehen, ob sie zu deren Erklärung etwas beitragen können. Es sind zu einer modellmäßigen Erklärung dieses Verhaltens immer noch zwei wesentliche Schwierigkeiten zu überwinden. Man muß verstehen, wie das diamagnetische Verhalten eines ausgedehnten Körpers zustande kommt. Auch wenn man dieses vielleicht durch einen irgendwie durch die Wechselwirkung der Elektronen bedingten Zerfall in einzelne kleine diamagnetische Bezirke erklären könnte, so bleibt als zweite Schwierigkeit das Verständnis eines Stromes, der Ladung durch einen ganzen Querschnitt eines ausgedehnten Leiters trägt²⁾.

6. Zusammenfassung

Überlegungen mit kleinen Metallstücken geeigneter Ausdehnung ergeben bei tiefen Temperaturen und schwachen Magnetfeldern ein

1) Wie auch bei Ş. ŢiŢeica, Ann. d. Phys. [5] 22. S. 129. 1935, die Zustände der Elektronen in einem elektrischen Feld.

2) Bei Zugrundelegung der Londonschen Fassung der phänomenologischen Beschreibung sehen die beiden Schwierigkeiten so aus: es ist erstens zu erklären, daß bei einfach zusammenhängenden Körpern bei geeigneter Wahl von \mathfrak{A} die Beziehung $\Delta i = -\mathfrak{A}$ gilt („Diamagnetismus“), zweitens, daß bei mehrfach zusammenhängenden Bereichen die Londonsche Ausnützung der Mehrdeutigkeit der Gleichung $\Delta \text{rot } i = -\text{rot } \mathfrak{A} = -\mathfrak{B}$ gerade der Wirklichkeit entspricht („Supraleitung“).

Zustandsgebiet mit starkem Diamagnetismus. Dieses Gebiet ist zum Teil durch Unstetigkeitsstellen der Magnetisierung begrenzt. Diese Metallstücke ähneln darin den Supraleitern.

Bei ringförmigen Metallstücken ergibt sich wie in einer Untersuchung von London gleichzeitig mit dem starken Diamagnetismus ein Strom um das Loch herum. Die gewöhnlich gemachte Trennung des elektrischen Stromes in einen Leitungsstrom mit Energiezerstreuung und einen Ampère-Weberschen Strom ohne Energiezerstreuung, aber auch ohne Gesamtstrom durch einen ganzen Querschnitt hat die Bedeutung einer für praktische Fälle sehr genau gültigen Näherung.

Leipzig S 3, Lerchenrain 41.

(Eingegangen 24. Januar 1938)

Thermodynamische Behandlung stationärer Vorgänge in Mehrphasensystemen

Von W. Meißner

(Mitteilung aus dem Laboratorium für Technische Physik der Technischen
Hochschule München)

(Mit 2 Abbildungen)

I. Einleitung

Die neuen Verfahren zur Gewinnung von fester Kohlensäure (Trockeneis) in Form von festen Blöcken, die im letzten Jahrzehnt ausgearbeitet wurden, machen es erforderlich, die dabei auftretenden Vorgänge rechnerisch genauer zu behandeln als es bisher in ähnlichen Fällen üblich war. Dies trifft insbesondere auf die Trockeneisherstellung nach dem sogenannten Agefkoverfahren zu, bei dem ein Block von fester Kohlensäure in flüssige Kohlensäure, die unter einem höheren als dem Tripelpunktsdruck steht, in stationärer Weise nach oben hineinwächst. Bezüglich der Einzelheiten des Verfahrens sei auf eine Arbeit von K. Hiller und L. Meyer¹⁾ verwiesen. Es treten dabei unvorhergesehene merkwürdige Vorgänge in einer dünnen Grenzschicht von etwa ein Zehntel Millimeter Dicke auf. Sie wurden experimentell und rechnerisch von uns näher untersucht, worüber Veröffentlichungen vorliegen²⁾. Auf diese Vorgänge ist im III. Teil der vorliegenden Arbeit noch näher eingegangen. Hier sei nur betont, daß bei der rechnerischen Verfolgung auch die Frage auftritt, ob die Erklärung des Vorganges und die einzelnen Annahmen mit dem 2. Hauptsatz der Wärmetheorie verträglich sind. Da ähnliche Fragestellungen auch in anderen Anwendungsfällen in Betracht kommen, werden im folgenden die Grundlagen für die thermodynamische Behandlung ähnlicher Probleme wie des aufgezeigten gegeben. Dabei gehen wir von vornherein vom stationären Zustand aus, wodurch sich die Behandlungsweise von der Darstellung anderer Autoren auch in den Punkten, wo sie nichts Neues bringt, wohl unterscheidet. Durch die Annahme stationärer Zustände schließen

1) K. Hiller u. L. Meyer, *Ztschr. f. d. ges. Kälte-Industrie* 43. S. 187. 1936.

2) W. Meißner, E. Meyer u. S. Hasinger, *Ztschr. f. d. ges. Kälte-Industrie* 44. S. 223. 1937; W. Meißner, *Ztschr. f. d. ges. Kälte-Industrie* 45. S. 42. 1938.

wir jedoch von vornherein grundsätzlich alle Strömungen, bei denen Turbulenz eintritt, aus. Denn bei turbulenter Strömung sind ja die Vorgänge an einem betrachteten Punkt, auch wenn der Vorgang im Mittel als stationär bezeichnet werden kann, nicht mehr von der Zeit unabhängig. Tatsächlich treten nun bei dem oben angedeuteten Anwendungsfall keine turbulenten, sondern nur laminare Strömungen auf. In Teil V ist noch kurz angedeutet, wie die Behandlungsweise auf turbulente, nur im Mittel stationäre Vorgänge auszudehnen wäre.

In Teil II werden zunächst die Gleichungen für ein aus einer einzigen Phase bestehendes System abgeleitet. In Teil III werden sodann die Gleichungen auf Mehrphasensysteme ausgedehnt.

II. Einphasensystem

Es werde zunächst angenommen, daß die betrachtete Phase eine viskose Flüssigkeit oder ein viskoses Gas sei. Wir legen ein Koordinatensystem zugrunde, in dem der Vorgang stationär im Sinne der einleitenden Ausführungen ist.

Ist $\rho = \frac{1}{v}$ die Dichte in dem betrachteten Aufpunkt und w die Geschwindigkeit der strömenden Masse in ihm, so folgt zunächst aus dem Gesetz von der Erhaltung der Masse

$$(1) \quad \operatorname{div} \rho w = 0.$$

Ist weiter p der Druck und (τ) das System der am betrachteten Volumenelement angreifenden Reibungskräfte, so ist wegen des Gleichgewichtes der Druck-, Reibungs- und Trägheitskräfte, wenn wir von äußeren Kräften wie der Schwerkraft und dergleichen absehen:

$$(2) \quad \rho w \operatorname{grad} \cdot w + \operatorname{grad} p + \operatorname{grad} (\tau) = 0.$$

Hierbei ist in einem rechtwinkligen Koordinatensystem x, y, z

$$(\operatorname{grad} \cdot w)_x = w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_x}{\partial y} + w_z \frac{\partial w_x}{\partial z}$$

usw.

$$\tau_{xx} = -2\eta \frac{\partial w_x}{\partial x} - \frac{2}{3}(\eta' - \eta) \operatorname{div} w,$$

$$\tau_{xy} = \tau_{yx} = -\eta \left(\frac{\partial w_y}{\partial x} + \frac{\partial w_x}{\partial y} \right),$$

$$\tau_{xz} = \tau_{zx} = -\eta \left(\frac{\partial w_z}{\partial x} + \frac{\partial w_x}{\partial z} \right)$$

usw.

$$(\operatorname{grad} (\tau))_x = \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z}$$

usw.

Die Größe η ist die Zähigkeit des Mediums in dem betrachteten Aufpunkt, und es ist in erster Näherung, wenn c_p/c_v das Verhältnis von spezifischer Wärme bei konstantem Druck zu spezifischer Wärme bei konstantem Volumen ist¹⁾,

$$\eta' = \frac{5 - 3c_p/c_v}{2} \eta \geq 0.$$

Ist weiter T die absolute Temperatur, u die innere Energie je Masseneinheit und λ die Wärmeleitfähigkeit des Mediums in dem betrachteten Aufpunkt, so folgt aus dem Gesetz von der Erhaltung der Energie ohne weiteres

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} -\operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T) + \operatorname{div}(\rho w u) + \operatorname{div}(\rho w w^2/2) + \operatorname{div}(w p) \\ \quad + \operatorname{div}(w(\tau)) = 0. \end{array} \right.$$

Hierbei ist im rechtwinkligen Koordinatensystem x, y, z

$$\begin{aligned} \operatorname{div}(w(\tau)) &= \frac{\partial}{\partial x}(w_x \tau_{xx} + w_y \tau_{xy} + w_z \tau_{xz}) \\ &\quad + \frac{\partial}{\partial y}(w_x \tau_{yx} + w_y \tau_{yy} + w_z \tau_{yz}) \\ &\quad + \frac{\partial}{\partial z}(w_x \tau_{zx} + w_y \tau_{zy} + w_z \tau_{zz}). \end{aligned}$$

Es ist ferner, wie eine Umrechnung ergibt,

$$\operatorname{div}(w(\tau)) = w \operatorname{grad}(\tau) + (\tau) \operatorname{def} w,$$

wenn

$$(\operatorname{def} w)_{xx} = \frac{\partial w_x}{\partial x}; \quad (\operatorname{def} w)_{xy} = (\operatorname{def} w)_{yx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w_y}{\partial x} + \frac{\partial w_x}{\partial y} \right);$$

$$(\operatorname{def} w)_{xz} = (\operatorname{def} w)_{zx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w_z}{\partial x} + \frac{\partial w_x}{\partial z} \right).$$

Wegen (1) ist ferner

$$\operatorname{div}(\rho w u) = \rho w \operatorname{grad} u,$$

$$\operatorname{div}(\rho w w^2/2) = \rho w \operatorname{grad} w^2/2.$$

Infolgedessen wird aus (3)

$$(3a) \quad \left\{ \begin{array}{l} -\operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T) + \rho w \operatorname{grad} u + \rho w \operatorname{grad} w^2/2 + \operatorname{div}(w p) \\ \quad + w \operatorname{grad}(\tau) + (\tau) \operatorname{def} w = 0. \end{array} \right.$$

Es ist nun, wie die Ausrechnung ergibt,

$$(4) \quad \rho w \operatorname{grad} w^2/2 = \rho w \cdot (w \operatorname{grad} \cdot w).$$

Beachtet man noch, daß

$$\operatorname{div}(w p) = p \operatorname{div} w + w \operatorname{grad} p,$$

so ergibt sich mit (4) aus (2) und (3a)

$$(3b) \quad -\operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T) + \rho w \operatorname{grad} u + p \operatorname{div} w + (\tau) \operatorname{def} w = 0.$$

1) Vgl. Hdb. d. Exp.-Physik. Bd. IV. 1. Artikel Busemann. S. 358.

$(-\tau) \operatorname{def} w) dV$ ist der irreversible Teil der am Volumenelement dV durch die Reibungskräfte pro Sekunde geleisteten Arbeit, der immer in Wärme umgesetzt wird. Die Ausrechnung ergibt

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} -(\tau) \operatorname{def} w &= 2\eta \left(\left(\frac{\partial w_x}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial w_y}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial w_z}{\partial z} \right)^2 \right) \\ &\quad + \frac{2}{3} (\eta' - \eta) (\operatorname{div} w)^2 \\ &\quad + \eta \left(\left(\frac{\partial w_x}{\partial y} + \frac{\partial w_y}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial w_x}{\partial z} + \frac{\partial w_z}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial w_y}{\partial z} + \frac{\partial w_z}{\partial y} \right)^2 \right), \\ &\equiv 0, \text{ auch falls } \eta' = 0. \end{aligned} \right.$$

Hat das Medium im betrachteten Aufpunkt je Masseneinheit die Entropie s , so ist die durch die Massenströmung hervorgerufene Entropieänderung im Volumenelement dV

$$dV \operatorname{div} (\rho w s).$$

Wegen (1) ist

$$(6) \quad \operatorname{div} (\rho w s) = \rho w \operatorname{grad} s.$$

Nach der klassischen Definition der Entropie ist

$$(7) \quad ds = (du + p dv)/T = (du - p d\rho/\rho^2)/T.$$

Es kann fraglich erscheinen, ob diese Definition der Entropie auch noch für zähe, strömende Medien gültig ist.

Zu einem die Zähigkeit berücksichtigenden Ausdruck für ds wird man vielleicht, worauf mich Herr von Laue hinwies, mit Hilfe der kinetischen Theorie gelangen, wenn man von dem Ausdruck $s = k \ln W$ (W = Wahrscheinlichkeit) ausgeht. Für alle praktischen Fragen interessiert aber nur die Entropie, die das Medium im Zustand der Ruhe im betrachteten Aufpunkt unter sonst gleichen Umständen haben würde. Daher wollen wir von den Zusatzgliedern, die etwa für das bewegte Medium durch die Zähigkeit bedingt sind, bei der Entropie absehen, wie wir das ja stillschweigend auch schon bei der inneren Energie getan haben. Auch ihr Wert wird ja streng genommen durch die Änderung der Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle, die die Reibungskräfte bewirken, etwas von dem für das ruhende Medium gültigen Wert verschieden sein.

Wir benutzen also auch im vorliegenden Fall für ds den Ausdruck (7). Aus (6) wird dann

$$\operatorname{div} (\rho w s) = \left(\rho w \operatorname{grad} u - \frac{p w}{\rho} \operatorname{grad} \rho \right) / T$$

oder wegen (1)

$$(8) \quad \operatorname{div} (\rho w s) = (\rho w \operatorname{grad} u + p \operatorname{div} w) / T.$$

Mit (3b) ergibt sich aus (8)

$$(8a) \quad \operatorname{div}(\varrho w s) = (\operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T) - (r) \operatorname{def} w) / T.$$

Schreiben wir (8a) in der Form

$$-\operatorname{div}(\varrho w s) + \frac{1}{T} \operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T) - \frac{(r)}{T} \operatorname{def} w = 0,$$

so kann man den Inhalt von (8a) folgendermaßen aussprechen:

Im stationären Zustand bleibt für jedes Volumenelement, das gegenüber dem Koordinatensystem, in dem der Zustand stationär ist, ruht, die Summe der Entropieänderungen, die durch den Massentransport, den Wärmetransport und die irreversible Wärmeerzeugung im betrachteten Volumenelement gegeben sind, konstant. In diesem Sinne kann man bei stationären Vorgängen offenbar von einem „Gesetz der Konstanz der Entropie“ für das Koordinatensystem, in dem der Zustand stationär ist, sprechen. Die Forderung einer solchen Konstanz der Entropie ähnlich wie der Konstanz der Masse und der Energie ist naheliegend.

Während die Entropieänderung $-\frac{(r)}{T} \operatorname{def} w$ immer positiv ist, kann $\frac{1}{T} \operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T)$ auch negative Werte annehmen, und zwar solche, die dem absoluten Betrag nach größer sind als der Wert von $-\frac{(r)}{T} \operatorname{def} w$: Obwohl die gesamte Entropieänderung des gesamten abgeschlossenen betrachteten Systems natürlich positiv sein muß, kann an einzelnen Stellen eine Abnahme der Entropie der strömenden Masse stattfinden.

Integration von (1), (3) und (8a) über ein Volumen V mit der Oberfläche F liefert, wenn $d\vec{f}$ Größe und Richtung des Oberflächenelementes kennzeichnet (Normale zu $d\vec{f}$ nach außen gerichtet), und die Enthalpie $u + p v = i$ gesetzt wird,

$$(9) \quad \oint_F \varrho w d\vec{f} = 0,$$

$$(10) \quad \oint_F [-\lambda \operatorname{grad} T + \varrho w (i + w^2/2 + (r)v)] d\vec{f} = 0;$$

$$(11) \quad \oint_F \varrho w s d\vec{f} - \int_V \frac{dV}{T} \operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T) + \int_V \frac{dV}{T} (r) \operatorname{def} w = 0.$$

Ist T nur wenig veränderlich und T_m der (arithmetische) Mittelwert von T im Raum V , so kann man für (11) schreiben

$$(11a) \quad \oint_F \left[\varrho w s - \frac{\lambda}{T_m} \operatorname{grad} T \right] d\vec{f} = - \int_V \frac{dV}{T} (r) \operatorname{def} w.$$

Aus (11) geht hervor, daß die durch Wärmeleitung und innere Reibung hervorgerufenen Entropieänderungen auch dann nicht verschwinden, wenn durch die Oberfläche F des betrachteten Raumes V Wärme weder ein- noch ausströmt.

Hat man es nicht mit einer Flüssigkeit oder mit einem Gas zu tun, sondern mit einem festen Körper, bei dem kein Fließen des Materials eintritt, der also nur innerhalb der Elastizitätsgrenze beansprucht wird, so fällt in (8a), (11) und (11a) das Glied mit (τ) defort, da keine Reibungswärme entsteht. An Stelle von $v(\tau)$ tritt für den festen Körper in (10) ein Glied, das den in festen Körpern auftretenden Spannungen Rechnung trägt. Doch ist dieses Glied bei den in Betracht kommenden Anwendungsfällen meist zu vernachlässigen, so daß von einer diesbezüglichen Vervollständigung der Gleichungen abgesehen werde. Auch die Änderung der kinetischen Energie ist bei festen Körpern meist zu vernachlässigen, so daß in (10) bei festen Körpern auch das Glied mit $w^2/2$ meist fortgelassen werden kann.

III. Mehrphasensysteme

Wird das Volumenelement dV von einer Unstetigkeitsfläche zwischen zwei Phasen durchsetzt, so tritt zunächst die Frage auf, welche Grenzbedingungen an ihr im stationären, also nicht mehr statischen Zustand anzusetzen sind. Kann man den Zustand als quasi-statisch ansehen, d. h. herrschen an den verschiedenen Punkten des Volumens V solche Werte von p , T , u usw., die den statisch gewonnenen Zusammenhängen entsprechen, so erleiden p und T entsprechend dem, was sich für statische Zustände aus dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie ableiten läßt, an der Unstetigkeitsfläche keinen Sprung. Bezüglich p folgt die Stetigkeit für genügend kleine w auch aus (2). Für quasi-statische Zustände wird die Annahme der Stetigkeit von p und T um so genauer erfüllt sein, je langsamer die Masseströmungen erfolgen und je langsamer somit auch die Umwandlung der einen in die andere Phase vor sich geht. Für derartige quasi-statische Vorgänge wird, wenn wir die beiden Phasen durch Indizes 1 und 2 bezeichnen und das Oberflächenelement der Unstetigkeitsfläche nach Größe und Richtung wieder mit $d\vec{f}$, aus (1), (3b) und (8a)

$$(12) \quad \rho_1 w_1 d\vec{f} = \rho_2 w_2 d\vec{f},$$

$$(13) \quad (-\lambda_1 \text{ grad } T_1 + \lambda_2 \text{ grad } T_2 + \rho_1 w_1 (i_1 - i_2)) d\vec{f} = 0,$$

$$(14) \quad [\rho_1 w_1 (s_1 - s_2) d\vec{f} - (\lambda_1 \text{ grad } T_1 - \lambda_2 \text{ grad } T_2)/T] d\vec{f} = 0.$$

(12) bis (14) können über eine größere Grenzfläche F zwischen zwei Phasen integriert werden.

Die Glieder mit (τ) def w sind in der Grenzfläche unendlich klein von höherer Ordnung, fallen also fort. Die Vorgänge in der Grenzfläche sind hiernach unter der gemachten Voraussetzung, daß sie quasi-statisch sind, reversibel. Eine irreversible Entropievermehrung tritt beim Durchtritt des Massenstromes durch die stationäre Grenzfläche zwischen zwei Phasen nicht auf.

Wir betrachten nun weiter ein Volumenelement dV , in dem in feiner Verteilung ein Gemisch von drei Phasen g, f und s (gasförmig, flüssig und starr) derart strömt, daß je Volumeneinheit gerechnet auf die einzelnen Phasen die Bruchteile $\varepsilon_g, \varepsilon_f, \varepsilon_s$ entfallen, während alle Anteile die gleiche Geschwindigkeit haben. Dann tritt an Stelle von (1), (3) und (8a)

$$(15) \quad \text{div} (\varepsilon_g \rho_g + \varepsilon_f \rho_f + \varepsilon_s \rho_s) w = 0; \quad \varepsilon_g + \varepsilon_f + \varepsilon_s = 1,$$

$$(16) \quad \begin{cases} -\text{div} (\lambda \text{ grad } T) + \text{div} (\varepsilon_g \rho_g u_g + \varepsilon_f \rho_f u_f + \varepsilon_s \rho_s u_s) w \\ + \text{div} (\varepsilon_g \rho_g + \varepsilon_f \rho_f + \varepsilon_s \rho_s) w w^2/2 + \text{div } w p + \text{div } w (\tau) = 0, \end{cases}$$

$$(17) \quad \text{div} (\varepsilon_g \rho_g s_g + \varepsilon_f \rho_f s_f + \varepsilon_s \rho_s s_s) w - [\text{div} (\lambda \text{ grad } T) - (\tau) \text{ def } w] / T = 0.$$

Dabei sind bei (τ) für η und η' Mittelwerte für die Strömung der drei Phasen, von denen natürlich auch eine fehlen kann, anzusetzen.

Trennen sich die Phasen im Laufe der Strömung, so ist von dieser Stelle an für die Teilströme $\varepsilon = 0$ usw. zu setzen. Im übrigen gelten dann weiter (15) bis (17).

Integration über die Begrenzungsfläche eines Volumens V , die zum Teil oder ganz eine Unstetigkeitsfläche sein kann, wobei dann die Integration nur bis zur Innenseite der Unstetigkeitsfläche geht, liefert aus (15) bis (17), sofern $d\mathbf{f}$ wieder das Flächenelement der Oberfläche nach Größe und Richtung bedeutet,

$$(15a) \quad \oint_F (\varepsilon_g \rho_g + \varepsilon_f \rho_f + \varepsilon_s \rho_s) w d\mathbf{f} = 0; \quad \varepsilon_g + \varepsilon_f + \varepsilon_s = 1,$$

$$(16a) \quad \begin{cases} \oint_F [-\lambda \text{ grad } T + (\varepsilon_g \rho_g \dot{u}_g + \varepsilon_f \rho_f \dot{u}_f + \varepsilon_s \rho_s \dot{u}_s) w \\ + (\varepsilon_g \rho_g + \varepsilon_f \rho_f + \varepsilon_s \rho_s) w w^2/2 + w (\tau)] d\mathbf{f} = 0, \end{cases}$$

$$(17a) \quad \begin{cases} \oint_F [\varepsilon_g \rho_g s_g + \varepsilon_f \rho_f s_f + \varepsilon_s \rho_s s_s] w d\mathbf{f} - \int_V \text{div} (\lambda \text{ grad } T) dV / T \\ + \int_V (\tau) \text{ def } w dV / T = 0. \end{cases}$$

IV. Anwendungen

Die aus den Erhaltungssätzen von Masse und Energie folgenden Gleichungen allein gestatten in vielen Fällen das, was man wissen will, zu berechnen. Es expandiere z. B. entsprechend Abb. 1 flüssige Kohlensäure in einem adiabatisch eingeschlossenen Rohr von einem Zustand o (oben) zu einem Zustand u (unten) derart, daß man bei o nur flüssige Kohlensäure, bei u nur Kohlendioxidschnee und gasförmige Kohlensäure hat, wobei der Druck bei o über dem Tripelpunktdruck, der Druck bei u unter dem Tripelpunktdruck gehalten werden muß. Das Rohr sei derartig geformt,

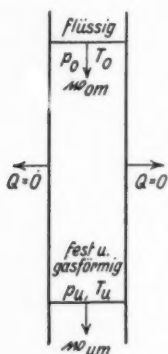


Abb. 1. Bildung von Kohlendioxidschnee durch einfache Drossel-
entspannung von flüssiger Kohlensäure

daß die kinetische Energie bei o gleich derjenigen bei u ist, und die Stellen o und u mögen soweit auseinander liegen, daß merkliche Wärmeströmung durch den Rohrquerschnitt bei o und denjenigen bei u nicht stattfindet. Da die Massen- und Wärmeströmung parallel zu der Rohrwandung erfolgt, verschwinden bei der Integration für die Rohrwandung alle Glieder von (16a). Für die Rohrquerschnitte o und u kann auch das Glied $w(r)$ in der Regel vernachlässigt werden. Man erhält dann, da für den Querschnitt o $\epsilon_{og} = \epsilon_{os} = 0$ und für den Querschnitt u $\epsilon_{uf} = 0$ ist, aus (15a) und (16a) für den je Masseneinheit gebildeten Kohlendioxidschnee die bekannte Formel

$$(18) \quad \begin{cases} \gamma_{us} = \epsilon_{us} \epsilon_{us} / [\epsilon_{us} \epsilon_{us} + (1 - \epsilon_{us}) \epsilon_{ug}] \\ \quad = (i_{ug} - i_{of}) / (i_{ug} - i_{us}). \end{cases}$$

Darüber, was zwischen den Querschnitten o und u , insbesondere am Tripelpunkt vor sich geht, sagt (18) nichts aus, während (18) sogar noch richtig ist, wenn zwischen o und u nicht laminare, sondern teilweise turbulente Strömung herrscht.

Da die Werte von $s_{og} - s_{ug}$ usw. durch Druck und Temperatur bei o und u gegeben sind, benötigt man zu ihrer Berechnung nicht die Gl. (17a). Man ersieht aus ihr aber, daß die nach (15a) und (16a) sich rechnerisch ergebende Entropiezunahme zwischen o und u durch die Wärmeströmungen und irreversible Wärmeerzeugung entsteht, die in dem Volumen zwischen o und u vorhanden sind. Man kann also, ohne die Bewegungsgleichungen für die Strömung zwischen o und u im einzelnen zu lösen, mit Hilfe von (17a) schon eine gewisse Aussage über die Wärmeströmung

und irreversible Wärmezeugung im Volumen zwischen o und u machen. In dem betrachteten Fall wird das Wärmeströmungsglied von untergeordneter Bedeutung sein: Die zur Schneebildung erforderliche Kälte entsteht, sofern der Vorgang als quasi-statisch angesehen werden kann, insbesondere keine Unterkühlung der flüssigen Kohlensäure eintritt, unter Tripelpunktsbedingungen genau an derselben Stelle durch Verdampfen von flüssiger Kohlensäure, an der der Schnee ausfällt. Der gesamte Entropiezuwachs wird im wesentlichen durch das der Reibungswärme entsprechende Glied bedingt sein. Die Wärmeleitung dient hauptsächlich nur zur Verteilung der Reibungswärme. Außerdem findet ein gewisser Wärmefluß parallel zur Strömung statt, der natürlich auch entsprechend (17a) eine gewisse Entropievermehrung bedingt.

Ganz anders liegen nun die Verhältnisse bei der Herstellung von Trockeneis nach dem in der Einleitung erwähnten Agefkoverfahren. Wie ich an den dort erwähnten Stellen ausführlich gezeigt habe, ist der Vorgang dabei folgender: Das Eis wächst nach oben zu kontinuierlich in die flüssige Kohlensäure hinein, die einen erheblich höheren Druck als den Tripelpunktspannung, z. B. 11 ata hat. Dieses Wachsen kommt folgendermaßen zustande: In einer Grenzschicht (Abb. 2), die von G_o bis G_u reicht und deren im Eis liegender schraffierter Teil nur etwa 0,1 mm dick ist, entsteht ein starkes Temperatur- und Druckgefälle. Die Grenzen G_o und G_u sind dadurch definiert, daß an ihnen noch ein Temperaturgradient von $50^\circ/\text{cm}$ vorhanden ist, während zwischen ihnen Temperaturgradienten bis $1850^\circ/\text{cm}$ auftreten, wie experimentell festgestellt wurde. Der schraffierte Teil der Grenzschicht ist von feinen Kapillaren durchsetzt, die bei G_u einen Durchmesser B von nur etwa 0,0001 cm haben und einen mittleren Abstand A von etwa 2,5 B . Der Durchmesser der Kapillare ist also in Abb. 2 gegenüber der Dicke der Grenzschicht übertrieben groß gezeichnet. Jeder Kapillare kann man bei idealisierter Darstellung ein rechtwinkliges Parallelepiped vom Querschnitt A^2 (Abb. 2) zuordnen. Das Verhältnis vom Volumen der Kapillare zu dem Volumen des Parallelepipeds entspricht der experimentell festgestellten Porosität des gewonnenen Eises, das nicht die ideale Grenzdichte hat, sondern eine um 10% kleinere. Der Druck in der Kapillare bei G_u beträgt nach dem Experiment etwa 3 ata, liegt also unterhalb des Tripelpunktspannung von 5,28 ata. Im unteren Teil der Kapillare an Stellen unterhalb des Tripelpunktes wird Kälte durch Verdampfen von strömendem Kohlensäureschnee oder unterkühlter flüssiger Kohlensäure gebildet. Dadurch wird im unteren Teil der Kapillare der Wandung Wärme entzogen, so daß

ein Wärmestrom im festen Eis von oben nach unten entsteht. Man kann (Abb. 2) zwei Teile der Grenzschicht a und b unterscheiden. Im unteren Teil b wird in der Kapillare Kälte gebildet, und es strömt Wärme vom Eis in die Kapillare. Im oberen Teil a , wo Druck und Temperatur oberhalb des Tripelpunktes liegen, strömt Wärme von der Flüssigkeit zum Eis, und dadurch wird Eis aus der Flüssigkeit durch einen Punkt der Schmelzdruckkurve

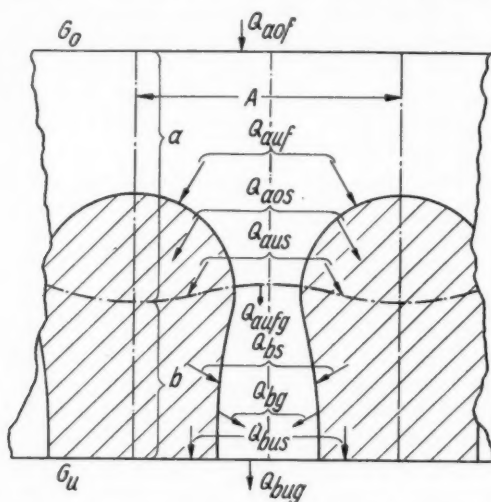


Abb. 2. Bildung von Trockeneis nach dem Agefkoverfahren

entsprechende Zustandsänderung ausgeschieden. In Abb. 2 sind die verschiedenen Wärmeströme Q , die auftreten, schematisch eingetragen. Durch die Seitenwand des Parallelepipedes vom Querschnitt A^2 strömt weder Wärme noch Masse. Soweit die Wärmeströme im Gebiet a liegen, sind sie mit dem Index a versehen. Außerdem sind die oberen und unteren Grenzflächen, durch die die Wärmeströme hindurchgehen, durch Indizes o und u unterschieden. Als 3. Index ist f , s oder fg hinzugefügt als Kennzeichen der Phase, in der die Strömung erfolgt.

Wie in den angegebenen Veröffentlichungen gezeigt ist, lassen sich die im Gebiet a und b entstehenden Eis- und Gasmengen mit Hilfe der experimentellen Ergebnisse und durch Anwendung der Gl. (15a) und (16a) in enge Grenzen einschließen. Man kann dann mit Hilfe von (16a) die einzelnen in Abb. 2 eingetragenen Wärmeströmungen bzw. Wärmemengen, die dem Durch-

tritt der Masseneinheit durch G_0 entsprechen (Q bezieht sich auf die Zeiteinheit), berechnen. Man erhält auch sehr leicht eine genau (18) entsprechende Gleichung für die Menge des gebildeten Eises, in die nur noch die durch G_0 und G_u ein- bzw. austretenden Wärmemengen mit eingehen. Die in der Grenzschicht auftretenden Wärmeströme müssen nun erstens den experimentell ermittelten Wärmeleitzahlen der flüssigen, festen und gasförmigen Kohlensäure und den in der Grenzschicht herrschenden Temperaturdifferenzen entsprechen, was größenordnungsmäßig zutrifft. Es tritt aber zweitens die Frage auf, ob auch im vorliegenden Fall die Entropiegleichung (17a) erfüllt wird. Würde man außer (15a) und (16a) noch die Bewegungsgleichungen benutzen und alle Gleichungen streng lösen, so daß man für jeden Punkt der Grenzschicht den Zustand genau angeben könnte, so würde (17a) identisch erfüllt. Eine so genaue rechnerische Verfolgung des Problems dürfte jedoch kaum möglich sein. Wenn man aber nur eine angenäherte Lösung durch Angabe von Mittelwerten und mittleren Strömungsmengen versucht, so gibt (17a) ein Mittel an die Hand, um festzustellen, ob diese angenäherte Lösung in Übereinstimmung mit dem zweiten Hauptsatz ist. Denn die angenäherte Lösung muß auch (17a) erfüllen. Man kann (17a) dementsprechend auf die Teile a und b einzeln anwenden und feststellen, ob die Entropieänderungen beim Durchströmen der Masseneinheit durch das Gebiet a und das Gebiet b mit (17a) in Übereinstimmung sind. Hier tritt nun ein wesentlicher Unterschied gegenüber der einfachen Drosselentspannung der flüssigen Kohlensäure, entsprechend Abb. 1, auf: Die Anwendung von (17a) ergibt, daß die strömende Masse beim Durchströmen des Gebietes a insgesamt eine Entropieverminderung erfährt. Beim Durchströmen durch das Gebiet b aber eine solche Entropiemehrung, daß insgesamt beim Strömen durch die ganze Grenzschicht, also Gebiet a und b zusammen, eine Entropiemehrung stattfindet. Die Entropieverminderung in a ist im wesentlichen durch die reversible Eis-erzeugung (Ausfrieren aus der Flüssigkeit) bedingt. Diese Entropieverminderung wird nur zum Teil durch die Wärmeströmung in der Flüssigkeit und im Eis sowie durch die Reibungswärme aufgehoben. Im Teil b dagegen findet durch Verdampfen von fester oder flüssiger Kohlensäure eine reversible Entropiemehrung und außerdem wieder durch Wärmeströmungen und irreversible Reibungswärme eine zusätzliche Entropiemehrung statt. Die Entropiemehrung durch die Wärmeströmung in b ist größer als die entsprechende in a , weil in b viel größere Temperaturunterschiede auftreten als in a .

Bei der genauen rechnerischen Verfolgung ergab sich, daß die Gl. (17a) für die Gebiete a und b durch die aus den experimentellen Ergebnissen sowie den Gl. (15a) und (16a) gewonnenen Werte von ϵ , Q usw. innerhalb der zu erwartenden Genauigkeitsgrenze erfüllt war, daß also die abgeleiteten Resultate dem zweiten Hauptsatz in keiner Weise widersprachen.

Eine ähnliche Behandlungsweise stationärer Vorgänge in Mehrphasensystemen wie bei dem behandelten Problem dürfte auch in anderen Fällen möglich sein.

V. Behandlung von Vorgängen, die nicht quasi-statisch sind, und von Vorgängen, bei denen Turbulenz eintritt

Ganz kurz sei noch die Frage gestreift, wie sich die Verhältnisse gestalten, erstens, falls die Vorgänge nicht mehr als quasi-statisch angesehen werden können, und zweitens, falls bei ihnen turbulente Strömung auftritt.

Falls die stationären Vorgänge nicht mehr quasi-statisch sind, ist es z. B. nicht mehr berechtigt, beim Übergang von einer Phase in die andere an der Unstetigkeitsfläche Temperatur und Druck stetig anzunehmen. Da die Bildung von Eiskristallen z. B. nur mit endlicher Geschwindigkeit erfolgen kann, wird bei schnellem Ausfrieren von Eis immer an der Unstetigkeitsfläche eine plötzliche Temperaturabnahme von der Flüssigkeit zum Eis hin auftreten. Diesem Temperatursprung entspricht, da er einen Wärmestrom hervorruft, eine zusätzliche Entropievermehrung und eine verminderte Wachstumsgeschwindigkeit des Eises. Daß an der Unstetigkeitsfläche außer dem Temperatursprung bei nicht quasi-statischen Vorgängen und verschiedenen Werten der Dichten der beiden Phasen auch vielleicht ein Drucksprung eintreten kann, folgt aus (2).

Bei Wärmeströmungen, bei denen an den Phasengrenzen keine Phasenänderung auftritt, kann, sofern die Vorgänge nicht als quasi-statisch zu betrachten sind, eine Unterkühlung einzelner Phasen eintreten, wie Experimente bestätigen. Auch in diesem Falle muß, da die Wärmeströmung immer zur unterkühlten Phase hin gerichtet sein muß, eine Entropievermehrung zufolge des Temperatursprunges bzw. des starken Temperaturgradienten auftreten. Unterkühlungen werden also, sofern sie mit Wärmeströmungen Hand in Hand gehen, ebenfalls zusätzliche Entropievermehrungen gegenüber quasi-statischen Vorgängen bedingen.

Falls bei den betrachteten Vorgängen turbulente Strömung eintritt, können sie streng genommen, wie schon in der Einleitung betont wurde, nicht mehr als stationär angesehen werden. Man

kann sich dann aber, wie man es in anderen Fällen bei turbulenten Strömungen tut, mit zeitlichen Mittelwertbildungen begnügen, wobei aber natürlich die durch innere Reibung bedingten Glieder unserer Gleichungen andere Formen annehmen. Erst recht ist aber dann offenbar eine Behandlungsweise ähnlich der von uns aufgezeigten berechtigt, bei der man nicht auf die Einzelheiten eingeht, sondern nur mittlere Wärmeströmungen und dergleichen ermittelt und sodann feststellt, ob dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie nicht widersprochen wird.

VI. Zusammenfassung

Mit Rücksicht auf wichtige Anwendungsfälle bei technischen Problemen werden die Gleichungen, die zur thermodynamischen Behandlung stationärer Vorgänge in Mehrphasensystemen erforderlich sind, abgeleitet. Ihre Anwendungsmöglichkeit wird an dem Beispiel der Herstellung von Kohlensäureschnee durch einfache Entspannung flüssiger Kohlensäure und von kompaktem Kohlensäureeis (Trockeneis) nach dem Agefkoverfahren dargelegt.

München, Februar 1938.

(Eingegangen 15. Februar 1938)

Die Keimbildung bei der Ausscheidung in metallischen Mischkristallen

Von R. Becker

(Mit 8 Abbildungen)

Unter der Annahme, daß die Energie eines Mischkristalls durch einfache Addition von Nachbarbindungen berechnet werden darf, wird die Keimbildungsarbeit für die Ausscheidung in einem übersättigten binären Mischkristall berechnet. Daraus läßt sich die Häufigkeit der Keimbildung bestimmen. Aus der Durchrechnung eines Zahlenbeispiels ergibt sich für diejenige Unterkühlung, bei welcher die Keimbildungshäufigkeit ihr Maximum erreicht, eine befriedigende Übereinstimmung mit vorliegenden Messungen über die Geschwindigkeit der Ausscheidung.

Die Aussagen der üblichen thermodynamischen Gleichgewichtslehre beschränken sich in der Regel auf Angaben über die Koexistenz von verschiedenen Phasen. „Wasserdampf ist bei 100°C und beim Druck von 1 Atm. mit flüssigem Wasser im Gleichgewicht“. Damit ist jedoch noch nichts ausgesagt darüber, unter welchen Bedingungen aus einer ursprünglich allein vorhandenen reinen Phase die zweite entsteht. Man kann bekanntlich sowohl den reinen Dampf übersättigen, wie auch die reine Flüssigkeit überhitzen, ohne daß in Zeiten der Größenordnung von Stunden oder Tagen die andere Phase entsteht. Im Fall der Verdampfung oder Kondensation ist die Ursache dieser Verzögerung weitgehend quantitativ aufgeklärt¹⁾. Sie besteht bei der Kondensation darin, daß diese — bei Ausschluß von Wandeinflüssen — zunächst mit der Bildung von kleinen Flüssigkeitströpfchen anfangen muß. Deren Dampfdruck ist jedoch wegen der Oberflächenspannung erheblich größer als derjenige einer ausgedehnten Flüssigkeitsfläche. Gegenüber sehr kleinen Tröpfchen ist also der Dampf gar nicht übersättigt, so daß ein solches Tröpfchen, selbst wenn es einmal entstanden sein sollte, im allgemeinen sogleich wieder verdampft. Zu jedem Dampfdruck gehört ein ganz bestimmter kritischer Tröpfchenradius, bei welchem das Tröpfchen sich gerade im (labilen) Gleichgewicht befindet. Ein solches Tröpfchen nennen wir einen „Keim“ für den Kondensationsvorgang. Erst ein Keim kann durch Kondensation im üblichen

1) M. Volmer u. A. Weber, *Ztschr. f. phys. Chem.* **119**. S. 277. 1926; R. Becker u. W. Döring, *Ann. d. Physik.* [5] **24**. S. 719. 1935.

Sinne weiter auswachsen. Dagegen ist die Entstehung eines Keimes eine typische, mit Entropieabnahme verbundene Schwankungserscheinung. Eine genaue Analyse¹⁾ dieses Phänomens ergab, daß die Zahl J der pro Sekunde entstehenden Keime gegeben ist durch

$$(1) \quad J = K e^{-\frac{A}{kT}},$$

wo A die Arbeit bedeutet, welche man aufwenden muß, um reversibel-isotherm im Innern der homogenen Phase einen Keim zu erzeugen. Die Konstante K ist im wesentlichen durch die Zahl der gaskinetischen Zusammenstöße gegeben. Mit Hilfe von (1) konnten diejenigen Übersättigungen, bei welchen spontane Nebelbildung in der Wilsonkammer auftritt, in ausgezeichnete Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnet werden. Eine entsprechend vollständige und quantitative Behandlung der Überhitzung von Flüssigkeiten (Bildung von Dampfbläschen) wurde neuerdings von W. Döring²⁾ geliefert.

Im folgenden soll ein erster Versuch gemacht werden zu einer quantitativen Behandlung der Keimbildung beim Zerfall eines binären Mischkristalls, mit einem Zustandsdiagramm vom Typus der Abb. 1. A und B seien die beiden Komponenten, Abszisse α ist der Molenbruch der Komponente A , Ordinate die Temperatur. Im Gebiet oberhalb der Kurve ACB ist der Mischkristall stabil (Punkt E), unterhalb dieser Kurve dagegen sind wir im instabilen Gebiet. Bei Abkühlung von E über D nach E' sollte man einen Zerfall in die beiden Legierungen E'' und E''' erwarten. Tatsächlich beobachtet man jedoch, daß dieser Zerfall bei geringer Unterschreitung der Gleichgewichtstemperatur T_D noch nicht eintritt. Erst bei erheblicher Unterschreitung erreicht die Ausscheidungsgeschwindigkeit ihr Maximum. Bei noch stärkerer Unterkühlung (etwa F) sinkt sie wieder auf unbeobachtbar kleine Werte, da jetzt die Diffusions-

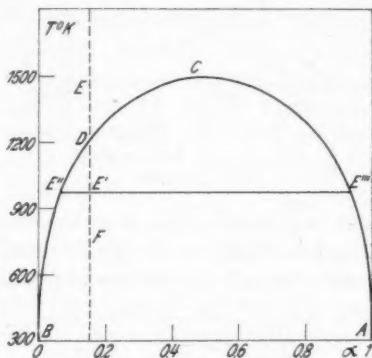


Abb. 1. Zustandsdiagramm eines binären Mischkristalls

1) M. Volmer u. A. Weber, a. a. O.; R. Becker u. W. Döring, a. a. O.

2) W. Döring, Ztschr. f. phys. Chem. (B) 36. S. 371. 1937.

geschwindigkeit zu klein geworden ist (Einfrieren des Zustandes der Übersättigung). Als typische Beispiele für dieses Verhalten entnehmen wir der Literatur zwei verschiedene Messungen. Abb. 2 stammt aus einer Arbeit von Johansson und Hagsten¹⁾, in welcher die Widerstandstemperaturkurve einer Au-Pt-Legierung

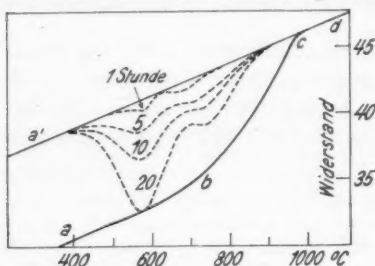


Abb. 2. Elektrischer Widerstand von Au-Pt mit 30% Pt nach Johansson und Hagsten

also die durch den Ausscheidungsvorgang bewirkte Widerstandsabnahme. Wird nun der Mischkristall vom Punkte *d* aus auf eine unterhalb *c* liegende Temperatur abgeschreckt und bei dieser Temperatur 1,

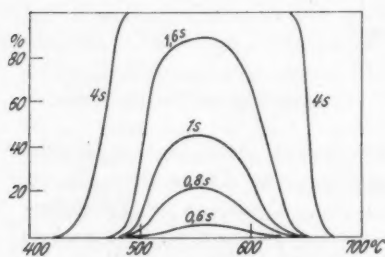


Abb. 3. Austenitzerfall bei verschieden starker Unterkühlung nach magnetischen Messungen von H. Lange und H. Hänsel

Die nächste Abbildung bezieht sich auf den wesentlich komplizierteren Vorgang des Zerfalls eines Kohlenstoffstahls mit 1,16% C bei Abkühlung unter die bei etwa 710°C liegende Stabilitätsgrenze des Austenit, welcher dabei in Perlit, d. h. ein Gemenge von Ferrit und Cementit, zerfällt. Ferrit ist ferromagnetisch, Austenit dagegen

mit 30 Atom-Prozent Platin aufgetragen ist. *abcd* ist die Gleichgewichtskurve, wie sie bei hinreichend langsamer Abkühlung realisiert werden kann. Dem homogenen Mischkristall entspricht der obere Teil *c-d*, dessen geradlinige Extrapolation, die Gerade *a'-c-d*, den Widerstand des unterkühlten Mischkristalls darstellt. Der Abstand *a'-a* dieser Geraden von der Gleichgewichtskurve ist von der Gleichgewichtskurve ist

erhält man die auf den entsprechend verzeichneten Kurven liegenden Widerstandswerte. Diese Kurven stellen also ein Maß für die Geschwindigkeit der Ausscheidung dar. Diese ist dicht unterhalb *c* sehr klein und erreicht ihr erstes Maximum erst bei etwa $T = 740^\circ \text{C}$, d. h. also etwa 200° unter der thermodynamischen Umwandlungstemperatur von 954°C .

1) C. K. Johansson u. G. Hagsten, Ann. d. Phys. [5] 28. S. 520. 1937.

nicht. Dadurch ist es möglich, nach Abschrecken auf eine bestimmte Temperatur das zeitliche Anwachsen der ausgeschiedenen Menge zu verfolgen. Derartige Messungen¹⁾ ergaben das in Abb. 3 dargestellte Verhalten. Hier sind die nach bestimmten Zeiten umgewandelten Mengen (in Prozenten) als Funktion der Unterkühlungstemperatur dargestellt. Das Maximum der Umwandlungsgeschwindigkeit liegt hier etwa 160° unterhalb des thermodynamischen Umwandlungspunktes.

Die Ursache für die Verzögerung der Ausscheidung dicht unterhalb D besteht nun, wie gezeigt werden soll, auch hier in der Seltenheit der Keimbildung. Wir stellen uns die Ausscheidung so vor, daß zunächst im Innern der durch E' gegebenen übersättigten Phase in einem kleinen, etwa würfelförmigen Gebiet, durch Diffusion eine Anreicherung an Atomen A , entsprechend dem Punkte E''' des Zustandsdiagramms entsteht. Wir werden zeigen, daß ein solcher Kubus nur dann als „Keim“ für weitere Ausscheidung wirken kann, wenn seine Kantenlänge eine bestimmte kritische Größe überschreitet. Gegenüber kleineren Würfeln ist der Zustand E' gar nicht übersättigt. So gehört zu jedem Punkt unterhalb D ein Keim von einer bestimmten Kantenlänge a_0 , der sich erst einmal durch Schwingungserscheinungen gebildet haben muß, bevor die Übersättigung als solche wirksam wird. a_0 ist unendlich groß im Punkte D selbst und nimmt mit zunehmender Unterkühlung rasch ab. Auch hier spielt die Grenzflächenenergie des Keims gegen die umgebende Substanz die entscheidende Rolle. Für die Häufigkeit der Keimbildung erwarten wir einen zum Ausdruck (1) analogen Ausdruck. Nur ist zu beachten, daß an die Stelle der Konstanten K , welche ja die Zahl der gaskinetischen Zusammenstöße angab, jetzt im festen Körper die Häufigkeit der einfachen Platzwechsel zu treten hat. Deren Temperaturabhängigkeit ist der Messung zugänglich durch Beobachtung der Diffusion, welche ja allein durch die Platzwechselhäufigkeit gegeben ist. Der Diffusion kann eine Aktivierungswärme Q zugeordnet werden in dem Sinne, daß

$$\text{Diffusion} \approx \text{const} \cdot e^{-\frac{Q}{kT}}$$

ist. Für den Fall von Au-Pt ist zum Beispiel nach Jost²⁾

$$Q = 39\,000 \text{ cal/Mol.}$$

1) F. Wever u. H. Hänsel, Mitt. K.-W.-I. für Eisenforschung Düsseldorf 19. S. 49. 1937; H. Lange u. H. Hänsel, ebenda 19. S. 199. 1937.

2) W. Jost, Ztschr. f. phys. Chem. (B) 21. S. 158. 1933; Diffusion und chemische Reaktion. Leipzig 1937.

Für die Keimbildungshäufigkeit erwarten wir also jetzt

$$(2) \quad J = C \cdot e^{-\frac{Q}{kT}} \cdot e^{-\frac{A}{kT}},$$

wo Q eine aus Diffusionsmessungen zu entnehmende Konstante darstellt. A ist wieder die Keimbildungsarbeit oder auch, wenn Volumenänderungen keine Rolle spielen, die mit der Entstehung eines Keims verbundene Zunahme der freien Energie. Wenn A in Abhängigkeit von T für eine bestimmte Konzentration bekannt ist, so ist die Temperatur der schnellsten Ausscheidung gegeben durch diejenige,

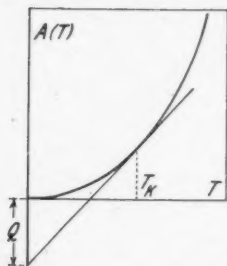


Abb. 4. Schema zur Ermittlung der Temperatur der häufigsten Keimbildung

welche den Ausdruck $\frac{Q+A}{kT}$ zum Minimum macht. Ist also A als Funktion von T bekannt, so folgt die Temperatur T_K der häufigsten Keimbildung aus

$$Q = T \frac{dA}{dT} - A.$$

In graphischer Darstellung (Abb. 4) besagt diese Gleichung: Trägt man auf der Ordinatenachse eines T - A -Koordinatensystems die Größe Q vom Ursprung aus nach unten ab und zeichnet vom Endpunkt dieser Strecke die Tangente an die $A(T)$ -Kurve, so liefert deren Berührungspunkt die gesuchte Temperatur T_K . Eine

quantitative Berechnung von A und damit des Temperaturverlaufes von I auf Grund einer einfachen und anderweitig bewährten Annahme ist das Ziel dieser Arbeit. Diese Annahme wurde zuerst durch Bragg und Williams¹⁾ zur quantitativen Behandlung der Überstruktur eingeführt. Sie besagt: Im Kristall ist jedes Atom energetisch nur an seine Z nächsten Nachbarn gebunden ($Z = 6, 8, 12$ im einfach kubischen, kubisch raumzentrierten, kubisch flächenzentrierten Gitter). Weiterhin soll die Bindungsenergie an einen bestimmten Nachbarn nur von der Natur des Atoms selbst und der dieses Nachbarn abhängen, dagegen unabhängig sein von der Beschaffenheit der übrigen Nachbarn. Die gesamte Bindungsenergie des Kristalls ist dann einfach die Summe aller Nachbarbindungen. Es ist natürlich zu erwarten und auch z. B. von Borelius²⁾ im einzelnen nachgewiesen, daß dieses Bild selbst in dem einfachen Fall Au-Pt, welcher ohne Änderung des Gittertyps vor sich geht, dem wirk-

1) W. L. Bragg u. E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. London **145**. S. 699. 1934; **151**. S. 540. 1935; H. Bethe, ebenda **150**. S. 552. 1935; R. Becker, Metallwirtschaft **16**. S. 573. 1937; Ztschr. f. Metallkunde **29**. S. 245. 1937.

2) G. Borelius, Ann. d. Phys. [5] **28**. S. 507. 1937.

lichen Verhalten nicht quantitativ gerecht wird. Noch viel weniger wird man in so schematischer Weise dem komplizierten Vorgang des Austenitzerfalls gerecht werden können. Für die qualitative und größenordnungsmäßige Beschreibung einiger wichtiger Vorgänge im festen Körper scheint es aber doch zu recht brauchbaren Resultaten zu führen. Insbesondere läßt sich bei Annahme der einfachen Nachbarbindungen die Berechnung der Keimbildungsarbeit quantitativ allein aus denjenigen Zahlenangaben durchführen, welche im wesentlichen bereits durch das Zustandsdiagramm gegeben sind.

Die freie Energie des homogenen Mischkristalls

Der Mischkristall enthalte in statistischer Verteilung bei der Temperatur T

$$\begin{array}{ll} N \cdot \alpha & \text{Atome der Sorte } A, \\ N \cdot (1 - \alpha) & \text{„ „ „ } B. \end{array}$$

Z sei die Zahl der Nachbarn. V_{aa} sei die Energie einer Bindung zwischen zwei A -Atomen, V_{bb} diejenige zweier B -Atome und V_{ab} diejenige der Bindung $A-B$. Jedes A -Atom hat durchschnittlich $Z\alpha$ Nachbarn der Sorte A und $Z(1 - \alpha)$ Nachbarn der Sorte B usw. Daraus folgt für die

$$\begin{array}{ll} \text{Zahl der Bindungen } A-A: & \frac{1}{2} N Z \alpha^2, \\ \text{„ „ „ } B-B: & \frac{1}{2} N Z (1 - \alpha)^2, \\ \text{„ „ „ } A-B: & N Z \alpha (1 - \alpha). \end{array}$$

Multiplikation der ersten Zeile mit V_{aa} , der zweiten mit V_{bb} , der dritten mit V_{ab} und Addition gibt die gesamte Bindungsenergie

$$(3) \quad U = N Z \left[V \alpha (1 - \alpha) + \frac{1}{2} \bar{V} - \frac{1}{2} V_\delta (1 - 2\alpha) \right].$$

Hierin bedeuten

$$(4) \quad \begin{cases} V = V_{ab} - \frac{1}{2} (V_{aa} + V_{bb}); \\ \bar{V} = \frac{1}{2} (V_{aa} + V_{bb}); \quad V_\delta = \frac{1}{2} (V_{aa} - V_{bb}). \end{cases}$$

Für unsere Zwecke ist der von α unabhängige Summand $\frac{1}{2} \bar{V}$ in (3) bedeutungslos. Weiterhin setzen wir zur Vereinfachung $V_\delta = 0$ (eine Verschiedenheit V_{aa} und V_{bb} würde sich nötigenfalls leicht berücksichtigen lassen). Entscheidend für alles weitere ist danach allein die eine durch (4) definierte Größe V , welche angibt, um wieviel gleichartige Nachbarn stärker aneinander gebunden sind als

ungleichartige. Die Entropie S unseres Mischkristalls erhalten wir aus der Boltzmannschen Beziehung

$$S = k \ln W,$$

wo W die Anzahl der Möglichkeiten angibt, $N\alpha$ Atome A und $N(1-\alpha)$ Atome B auf die N Gitterplätze zu verteilen. Es ist

$$W = \frac{N!}{(N\alpha)! (N(1-\alpha))!}.$$

Mit der Stirlingschen Formel ($\ln N! \cong N \ln N$) wird

$$(5) \quad S = -kN (\alpha \ln \alpha + (1-\alpha) \ln(1-\alpha)).$$

Die freie Energie des ganzen Kristalls ist $U - TS$, also die freie Energie pro Atom

$$f(\alpha) = \frac{U - TS}{N}$$

oder

$$(6) \quad f(\alpha) = VZ\alpha(1-\alpha) + kT(\alpha \ln \alpha + (1-\alpha) \ln(1-\alpha)).$$

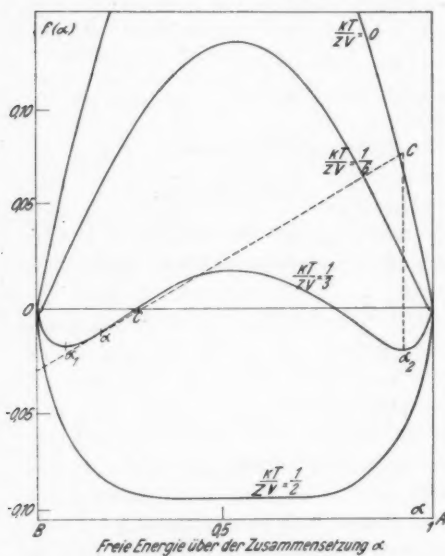


Abb. 5

$f(\alpha)$ -Kurve als Funktion der Temperatur, so erhält man das Zustandsdiagramm der Abb. 1. Aus der Temperatur beim Scheitelpunkt des

In Abb. 5 ist der Verlauf von $f(\alpha)$ für verschiedene Werte von T dargestellt. Bei gegebener Temperatur hat $f(\alpha)$ zwei Minima α_1 und α_2 . Man erhält ihren Wert aus $\frac{\partial f}{\partial \alpha} = 0$ oder

$$(7) \quad \frac{1-2\alpha}{\ln \frac{1-\alpha}{\alpha}} = \frac{kT}{ZV}.$$

Die beiden, zu $\alpha = 0,5$ symmetrischen Wurzeln α_1 und α_2 von (7) liegen für kleine T nahe bei $\alpha = 0$ und $\alpha = 1$. Mit wachsender Temperatur rücken sie mehr zur Mitte. Bei $\frac{kT}{ZV} = 0,5$ sind sie beide gleich 0,5. Zeichnet man die Minima α_1 und α_2 der

instabilen Gebietes können wir somit den Zahlenwert von ZV entnehmen. Z. B. liegt für Au-Pt diese Temperatur bei 1500°K , also wird hier $ZV = 2k \cdot 1500$.

Die Änderung der freien Energie bei der Ausscheidung

Wir betrachten nun speziell die Ausscheidung bei gegebener Temperatur T und der gegebenen Konzentration α der Komponente A . α soll, wie es in Abb. 5 angedeutet ist, nur wenig oberhalb von α_1 liegen, so daß die Legierung vorwiegend aus dem Metall B besteht. Wir fassen sie auf als eine übersättigte Lösung von A in B . Der Beginn der Ausscheidung bestehe darin, daß sich durch Diffusionsvorgänge an irgendeiner Stelle ein würfelförmiges Gebiet der Zusammensetzung α_2 bildet. Die Kantenlänge des Würfels betrage a Gitterkonstanten, der Würfel enthalte also $n = a^3$ Atome. Die damit verknüpfte Zunahme F der freien Energie zerlegen wir in die beiden Anteile

$$(8) \quad F = F_1 + F_2,$$

von denen F_1 negativ ist, und dem Volumen des Keims proportional. F_1 ist unmittelbar aus dem Verlauf der $f(\alpha)$ Kurve zu berechnen. F_2 ist positiv, der Oberfläche des Würfels proportional und durch die Oberflächenenergie gegeben.

Zur Berechnung von F_1 haben wir nun zu beachten, daß bei der Ausscheidung des Würfels eine Legierung mit N Atomen und der Konzentration α übergeht in zwei verschiedene Legierungen, von denen die eine n Atome der Zusammensetzung α_2 enthält, die andere dagegen $N - n$ Atome der Zusammensetzung α' hat. Der Wert von α' ergibt sich aus der Konstanz der Gesamtzahl der A -Atome:

$$N\alpha = (N - n)\alpha' + n\alpha_2$$

oder

$$\alpha - \alpha' = \frac{n(\alpha_2 - \alpha)}{N - n}.$$

Für den Zuwachs an freier Energie erhalten wir somit

$$F_1 = n f(\alpha_2) + (N - n) f(\alpha') - N f(\alpha).$$

Da $N \gg n$ ist, wird $\alpha - \alpha'$ eine kleine Zahl sein. Wir können daher setzen:

$$f(\alpha') = f(\alpha) - \frac{df}{d\alpha} (\alpha - \alpha').$$

Mit dem obigen Wert von $\alpha - \alpha'$ haben wir also:

$$(9) \quad F_1 = -n [f(\alpha) - f(\alpha_2) + f'(\alpha) [\alpha_2 - \alpha]].$$

Der in der Klammer stehende Ausdruck hat eine einfache geometrische Bedeutung. Bringt man (in Abb. 5) die an der Stelle α an die $f(\alpha)$ -Kurve gelegte Tangente zum Schnitt C mit der durch α_2 gezeichneten Parallelen zur Ordinatenachse, so ist

$$f(\alpha) - f(\alpha_2) + f'(\alpha)(\alpha_2 - \alpha)$$

gleich der Erhebung $C - \bar{\alpha}_2$ des Punktes C über der $f(\alpha)$ -Kurve an der Stelle α_2 . Aus dieser Konstruktion erkennt man zugleich, daß in der an B -reicheren Legierung überhaupt nur Keime auf der B -ärmeren Seite entstehen können. Die Entstehung eines Würfels der Zusammensetzung α_1 würde stets mit einem Anwachsen der freien Energie verbunden sein.

Durch (9) ist die Zunahme von F gegeben für den Fall, daß sich n Atome der Zusammensetzung α_2 ausscheiden, ohne daß dabei neue Grenzflächen zu bilden wären. (9) bezieht sich also etwa auf den Fall, daß die Phasen α und α_2 mit einer großen ebenen Fläche

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \alpha & \alpha \\ \hline 1 & 2 \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|c|} \hline \alpha_2 & \alpha_2 \\ \hline 3 & 4 \\ \hline \end{array} + F_2 = \begin{array}{|c|c|} \hline \alpha & \alpha_2 \\ \hline 1 & 4 \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|c|} \hline \alpha_2 & \alpha \\ \hline 3 & 2 \\ \hline \end{array}$$

Abb. 6. Schema zur Berechnung der Oberflächenenergie

aneinander grenzen, und daß nun die Phase α_2 unter Verschiebung der Grenzebene sich um n Atome vermehrt, bei gleichzeitiger (homogener) Verarmung der Phase α . Zur Herstellung eines in α eingebetteten Würfels von α_2 können wir jetzt so vorgehen, daß wir aus dem Innern der Phasen α und α_2 je einen Würfel der Kantenlänge a heraus schneiden und diese beiden Würfel miteinander vertauschen. Dabei wird die Menge der Phasen α und α_2 nicht geändert, es wird nur 2mal die Oberfläche des Würfels (Grenzfläche α gegen α_2) erzeugt. Aus dieser Überlegung ergibt sich das folgende Schema zur Berechnung der Oberflächenenergie für einen Würfel mit s Oberflächenatomen (in einfach-kubischer Anordnung ist $s = 6a^2$): Man nehme (Abb. 6) je einen Block der Phase α und α_2 vom Querschnitt $\frac{1}{2}s$ und zerteile den einen in die Teile 1 und 2, den anderen in 3 und 4. Danach füge man die Teilblöcke kreuzweise wieder zusammen (1 mit 4 und 3 mit 2), so daß 2mal die Fläche $s/2$ an Begrenzung α_2 gegen α entsteht. Wir haben die Arbeit F_2 zu berechnen, welche dabei im ganzen aufgewandt werden muß. F_2 ist gleich der Zunahme der über die punktierte Grenzfläche hinübergreifenden Bindungsenergie. Wir rechnen mit einfach-kubischer

Anordnung. Dann bestehen die $s/2$ Bindungen im Fall des $\alpha - \alpha$ Blocks zu den Bruchteilen α^2 , $(1 - \alpha)^2$, $2\alpha(1 - \alpha)$ aus $A-A$, $B-B$, $A-B$ -Bindungen. Die entsprechenden Bruchteile im Fall der aus α und α_2 zusammengefügtten Blöcke sind

$$\alpha\alpha_2, (1 - \alpha)(1 - \alpha_2) \quad \text{und} \quad \alpha(1 - \alpha_2) + \alpha_2(1 - \alpha).$$

Somit haben wir

$$F_1 = \frac{s}{2} \left[2\alpha\alpha_2 V_{aa} + 2(1 - \alpha)(1 - \alpha_2) V_{bb} + 2(\alpha(1 - \alpha_2) + \alpha_2(1 - \alpha)) V_{ab} \right. \\ \left. - \alpha^2 V_{aa} \quad - (1 - \alpha)^2 V_{bb} \quad - 2\alpha(1 - \alpha) V_{ab} \right. \\ \left. - \alpha_2^2 V_{aa} \quad - (1 - \alpha_2)^2 V_{bb} \quad - 2\alpha_2(1 - \alpha_2) V_{ab} \right].$$

Die Ausrechnung ergibt einfach

$$(10) \quad F_2 = s V (\alpha - \alpha_2)^2,$$

wo

$$V = V_{ab} - \frac{1}{2}(V_{aa} + V_{bb})$$

die bereits in (4) eingeführte Größe bedeutet.

Mit der in Gitterkonstanten gemessenen Kantenlänge a unseres Würfels wird in (9) $n = a^3$ und in (10) $s = 6a^2$, so daß nach (8) die Bildung dieses Würfels im ganzen mit der Zunahme

$$(11) \quad F = -a^3 [f(\alpha) - f(\alpha_2) + f'(\alpha)(\alpha_2 - \alpha)] + 6a^2 V (\alpha - \alpha_2)^2$$

an freier Energie verbunden ist. Als Funktion von a hat F den in Abb. 7 schematisch dargestellten Verlauf. F wächst mit wachsendem a bis auf einen Maximalwert A bei der Kantenlänge a_0 . Dieses a_0 ist die Kantenlänge des Keims, A ist die Keimbildungsarbeit. Ein Würfel von der Kantenlänge a_0 kann unter Abnahme der freien Energie anwachsen, während ein kleinerer Würfel im allgemeinen wieder aufgelöst wird. Nach (11) folgt

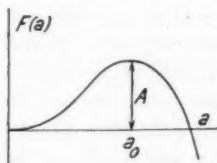


Abb. 7. Die zur Erzeugung eines Würfels der Kantenlänge a aufzuwendende Arbeit $F(a)$

wieder aufgelöst wird. Nach (11) folgt a_0 aus $\frac{\partial F}{\partial a} = 0$ zu

$$(12) \quad a_0 = \frac{4 V (\alpha - \alpha_2)^2}{f(\alpha) - f(\alpha_2) + f'(\alpha)(\alpha - \alpha_2)}$$

und damit $A = F(a_0)$ oder

$$(13) \quad A = 2a_0^2 V (\alpha - \alpha_2)^2.$$

Durchrechnung eines speziellen Beispiels

Wir betrachten speziell den Fall einer Legierung, deren Mischungslücke sich bei 1500°K schließt und bei welcher die Aktivierungswärme Q der Platzwechsel 39000 g cal/Mol beträgt. Insoweit als es gestattet ist, die Legierung unter dem Bilde der einfachen Nachbarwechselwirkung zu betrachten, genügen diese Angaben nicht nur zur Berechnung der Ausscheidungskurve (Zustandsdiagramm), sondern auch zur Berechnung der relativen Keimbildungshäufigkeit im unterkühlten Zustand. Wir rechnen mit einem einfachen kubischen Gitter, setzen also $Z = 6$. Zunächst folgt aus der Angabe von 1500° :

$$\frac{R 1500}{Z V} = 0,5$$

oder $Z V = 3000\text{ g cal/Mol}$. Bezeichnen wir ferner zur Abkürzung

$$\vartheta = \frac{R T}{Z V},$$

so folgen aus (7) die zu den beiden Punkten α_1 und $\alpha_2 = 1 - \alpha_1$ gehörigen Werte von ϑ und $T = 3000 \vartheta$ im Zustandsdiagramm, wie sie in den Spalten 3 und 4 der Tab. 1 angegeben sind. Die

Tabelle 1

α_1	α_2	ϑ	T	a_0	A cal/Mol	$\frac{A+39000}{R T}$	$e^{-\frac{A+39000}{R T}}$	$\frac{A+20000}{R T}$	$e^{-\frac{A+20000}{R T}}$
0,15	0,85	0,404	1211	∞	∞	∞	0	∞	0
0,10	0,90	0,364	1092	7,0	55200	43,4	$1,35 \cdot 10^{-19}$	34,6	$8,15 \cdot 10^{-16}$
0,08	0,92	0,344	1032	4,7	26100	31,7	$1,59 \cdot 10^{-14}$	22,5	$1,69 \cdot 10^{-10}$
0,06	0,94	0,320	959	3,4	14100	27,9	$7,76 \cdot 10^{-13}$	17,9	$1,66 \cdot 10^{-8}$
0,05	0,95	0,306	917	2,9	10600	27,3	$1,45 \cdot 10^{-12}$	16,8	$4,94 \cdot 10^{-8}$
0,04	0,96	0,290	868	2,5	8100	27,3	$1,38 \cdot 10^{-12}$	16,3	$8,41 \cdot 10^{-8}$
0,03	0,97	0,270	811	2,1	6100	28,0	$6,86 \cdot 10^{-13}$	16,2	$9,07 \cdot 10^{-8}$
0,02	0,98	0,247	740	1,8	4500	29,6	$1,42 \cdot 10^{-13}$	16,6	$5,85 \cdot 10^{-8}$
0,01	0,99	0,213	640	1,5	3100	33,1	$4,08 \cdot 10^{-16}$	18,2	$1,27 \cdot 10^{-8}$

weiteren Spalten der Tabelle beziehen sich speziell auf den Fall einer Legierung mit $\alpha = 0,15$, d. h. also 15% der ausscheidungs-fähigen Komponente. Sie ist als Mischkristall instabil bei Temperaturen unterhalb 1211°K . Die weiteren Spalten der Tabelle geben die zu den verschiedenen Temperaturen gehörigen Werte von a_0 , A , $\frac{Q+A}{k T}$ sowie schließlich die relative Keimbildungshäufigkeit $e^{-\frac{Q+A}{k T}}$. Die letzteren Größen einmal mit dem aus Diffusionsmessungen an Au-Pt entnommenen Wert $Q = 39000\text{ cal/Mol}$ und

außerdem dem etwa halb so großen Wert $Q = 20000$ cal/Mol. Die errechneten Zahlen sind in den Kurven der Abb. 8 so zur Anschauung gebracht, daß neben der Kurve für $A(T)$ die Größen J/J_{\max} aufgetragen wurden. Bei einem Vergleich mit den experimentellen Ausscheidungskurven der Abb. 2 und 3 fällt insbesondere auf, daß die größte Keimbildungsgeschwindigkeit (bei $Q = 39000$) um etwa 300°C unterhalb der Umwandlungstemperatur liegt, in einer im Rahmen dieser ganzen Überlegung erfreulichen größenordnungsmäßigen Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten für die gemessene maximale Ausscheidungsgeschwindigkeit in Abb. 2, wo das erste Maximum der nach 1 Std. gemessenen Kurve 250°C unterhalb c liegt.

Im übrigen muß betont werden, daß bei den Abb. 2 und 3 die ausgeschiedenen Mengen zur Messung gelangten, während in Abb. 8

die bei Beginn der Ausscheidung zu erwartende Keimbildungshäufigkeit berechnet wurde. Eine Abweichung der Mengenkurve (2,3) von der Keimkurve (8) ist wesentlich aus zwei Gründen. Einmal werden die zu verschiedenen Zeiten gebildeten Keime zu einer bestimmten späteren Zeit zu verschieden großen Kristalliten angewachsen sein¹⁾, sodann wird beim Fortschreiten der Ausscheidung der noch verbleibende Mischkristall in seiner Konzentration sich ständig dem Gleichgewichtswert α_1 nähern. Damit wächst aber die Keimbildungsarbeit ständig an. Die Häufigkeit der Keimbildung muß daher im Verlauf der Ausscheidung sehr stark abnehmen. Ein Vergleich der Kurve 8 mit den experimentellen Kurven der Abb. 2 ist daher

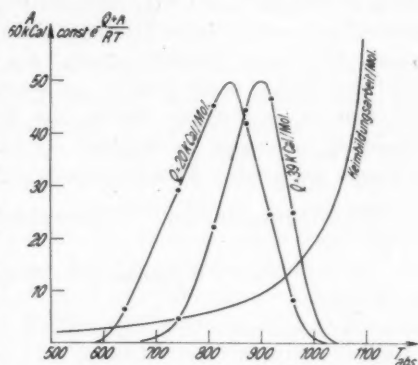


Abb. 8. — — — —: Die relative Keimbildungshäufigkeit bei zwei verschiedenen Werten für die Aktivierungswärme Q der Diffusion

1) Nimmt man an, daß die einmal entstandenen Keime mit einer zu $\exp. \left(-\frac{Q}{kT}\right)$ proportionalen, konstanten linearen Geschwindigkeit auswachsen, so würde zum Exponenten $\frac{(A+Q)}{kT}$ im Keimbildungsgesetz ein Exponent $\frac{(A+4Q)}{kT}$ für die im Anfangsstadium des Vorgangs ausgeschiedene Menge gehören.

höchstens für den Beginn des Vorganges gestattet. Hier legt nun der Anblick der Au-Pt-Widerstandskurven in Abb. 2, welche deutlich zwei Maxima zeigen, die Vermutung nahe, daß sich hier zwei Vorgänge überlagern, welche möglicherweise durch zwei verschiedene Werte von Q zu deuten sind, in denen der höhere Wert (etwa 39000) dem Platzwechsel im Innern der Kristallite zukommen könnte, der kleinere dagegen den Platzwechselvorgängen an den stärker gestörten Kristallitgrenzen. Diese Deutung ließe sich möglicherweise durch metallographische Untersuchungen des Schliffbildes der oberhalb 700°C und der unter 600°C erfolgenden Pt-Ausscheidung prüfen. Bei tieferer Temperatur müßten die Kristallitränder bei der Ausscheidung bevorzugt werden, bei der höheren dagegen müßte diese homogen im ganzen Kristalliten erfolgen.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

(Eingegangen 28. Januar 1938)

Zur Theorie der „Rotationsumwandlung“**Von G. Hettner**

(Mit 4 Abbildungen)

Eine Reihe von Umwandlungen fester Körper werden nach der Art ihrer Deutung als „Rotationsumwandlungen“ bezeichnet. Sie sind bei Messungen der spezifischen Wärme aufgefunden worden und vielfach bildet der anomale Verlauf der spezifischen Wärme und — in manchen Fällen — der Betrag einer Umwandlungswärme, sowie der anomale Verlauf des spezifischen Volumens unsere einzige, sehr summarische Kenntnis über die Umwandlung. Auch die Röntgenanalyse oberhalb und unterhalb des Umwandlungspunktes hat, wo sie ausgeführt ist, genauen Aufschluß über die Art der Umwandlung nicht gebracht. In einigen Fällen sind optische und elektrische Untersuchungen im Gebiete der Umwandlung ausgeführt worden, so an den Ammoniumhalogeniden und an den festen Halogenwasserstoffen. Besonders genau ist in letzter Zeit das Verhalten des festen Chlorwasserstoffs in der Nähe seines bei 99° abs. gelegenen, mit einer Änderung der Kristallstruktur verbundenen Umwandlungspunktes im Gebiete der elektrischen Wellen untersucht worden¹⁾. Es wurde unmittelbar unterhalb des Umwandlungspunktes ein Gebiet aufgefunden, in dem die Dielektrizitätskonstante Dispersion zeigt und dielektrische Verluste auftreten. Dieses Gebiet verschiebt sich mit steigender Temperatur nach kürzeren Wellen. Der genaue Verlauf des reellen und imaginären Teils der DK. ist in den Abb. 3—6 der Arbeit H. P. wiedergegeben.

Im folgenden werden die Ergebnisse dieser Messungen diskutiert, und es soll versucht werden, einige Folgerungen über die Umwandlung aus ihnen zu ziehen.

Die Abhängigkeit der DK. von der Wellenlänge entspricht qualitativ dem Verhalten polarer Flüssigkeiten, wie es von der Debyeschen Dipoltheorie wiedergegeben wird. In demjenigen Gebiet, in dem der reelle Teil der DK. Dispersion zeigt, ist der imaginäre Teil von Null verschieden und erreicht ein Maximum etwa an der Stelle der stärksten Dispersion. Die Temperaturabhängigkeit

1) G. u. E. Hettner u. R. Pohlman, *Ztschr. f. Phys.* 108. S. 45. 1937. Diese Arbeit wird im folgenden als Arbeit H. P. zitiert.

ist aber naturgemäß eine wesentlich andere als bei Flüssigkeiten. Der langsamen Verschiebung des Dispersionsgebietes mit der Temperatur, die bei Flüssigkeiten beobachtet wird, entspricht hier eine schnelle Veränderung innerhalb weniger Grade unterhalb des Umwandlungspunktes. Doch wird ja die Temperaturabhängigkeit der DK. von der Dipoltheorie nicht wiedergegeben, insofern als die Temperaturabhängigkeit des Reibungskoeffizienten der Erfahrung entnommen werden muß. Man kann daher versuchen, durch geeignete Annahmen über die Temperaturabhängigkeit der in die Theorie eingehenden Konstanten die Beobachtungen darzustellen.

Auch Debye hat seine Theorie auf das dielektrische Verhalten fester Körper ausgedehnt¹⁾, wobei er zwar einen etwas anderen Mechanismus zugrunde legt, aber zu denselben Formeln wie bei Flüssigkeiten gelangt.

Oberhalb der Umwandlung, also im β -Zustand des festen HCl, ist in dem untersuchten Frequenzgebiet keine Dispersion und Absorption vorhanden. Es ist $\omega \cdot \tau \ll 1$ (τ = Relaxationszeit). In diesem Falle ergibt die Dipoltheorie für die Molekularpolarisation

$$(1) \quad P = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right).$$

Hierin ist α_0 der Deformations- und $\frac{\mu^2}{3kT}$ der Orientierungsanteil der Polarisierbarkeit (μ = elektrisches Moment der Moleküle). Setzt man näherungsweise die (nicht bekannte) „optische DK.“ $\epsilon_\infty = 2$, so wird

$$\frac{4\pi}{3} \cdot N \cdot \alpha_0 = \frac{M}{\varrho} \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} = 6,20.$$

Die statische DK. ist $\epsilon_0 = 14,9$, also

$$P = \frac{M}{\varrho} \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} = 20,4.$$

Mittels dieser Werte würde sich aus (1) ein Moment μ ergeben, das wesentlich kleiner ist, als das für den Gaszustand genau bekannte Moment $\mu = 1,03 \cdot 10^{-18}$ el. st. E. Hieran kann auch ein anderer Wert von ϵ_∞ nichts ändern.

Wir haben also dieselbe Unstimmigkeit wie bei manchen Dipolflüssigkeiten, die von Debye durch die Annahme eines inneren Feldes beseitigt wurde, das die Folge der „quasi-kristallinen“ Struktur der Flüssigkeiten ist. Ist $-E \cdot \cos \vartheta$ die potentielle Energie eines

1) Polare Molekeln. Leipzig 1929. § 21.

Moleküls, dessen Dipolachse den Winkel ϑ mit der Feldrichtung bildet, und ist E wesentlich größer als kT , so geht (1) über in¹⁾

$$(2) \quad P = \frac{4\pi}{3} \cdot N \left(\alpha_0 + \frac{2\mu^2}{3E} \right).$$

Aus dieser Formel ergibt sich mit Hilfe der obigen Daten $E \cong 9kT_u$, wo T_u die Umwandlungstemperatur ist. Der Zahlenfaktor ist von der Größenordnung, wie er auch bei Flüssigkeiten vorkommt. Er hat sicherlich nur die Bedeutung eines Mittelwertes. Da die Molekularpolarisation (für $T > T_u$) fast bis zum Schmelzpunkt nahezu temperaturunabhängig ist, gilt dasselbe für E . Auch in dieser Beziehung ist ein Widerspruch gegen Formel (1) vorhanden, die für P die bekannte lineare Abhängigkeit von $1/T$ liefern würde.

Demnach kann bei der Umwandlung kein Übergang von Pendelschwingungen zu Rotation stattfinden. Vielmehr kommen auch oberhalb der Umwandlung im wesentlichen nur Pendelbewegungen vor. Ihre Winkelamplitude ist sogar verhältnismäßig klein wegen des großen Wertes von E im Vergleich zu kT . Falls die Dämpfung dieser Pendelbewegung so gering ist, daß periodische Schwingungen zustande kommen, wäre deren Schwingungszahl mit Hilfe des Trägheitsmomentes $\Theta = 2,62 \cdot 10^{-40} \text{ cm}^2 \cdot \text{gr}$ des HCl-Moleküls gegeben durch

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{E}{\Theta}} \cong 3,5 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$$

entsprechend einer Wellenlänge von etwa 86μ . In dieser Spektralgegend müßte also, wenn diese Voraussetzungen zutreffen, der β -Zustand Absorption besitzen.

Auch im α -Zustand muß mindestens ein Bruchteil von Molekülen frei pendeln können, da sich die Dispersionskurven von ϵ' (Abb. 4 der Arbeit H.P.) mit wachsender Frequenz Grenzwerten zu nähern scheinen, die größer als die optische DK. sind. Wir wollen die Anzahl dieser Moleküle pro Mol mit N_0 und die Konstante ihrer potentiellen Energie im inneren Felde mit E_0 bezeichnen. Außerdem zeigt die Tatsache der Dispersion und Absorption, daß ein Bruchteil von Molekülen nur unter Energieabgabe drehbar ist. Die Energieabgabe wird in der Dipoltheorie der Flüssigkeiten durch die Relaxationszeit τ charakterisiert, und diese Theorie liefert für die Molekularpolarisation P für beliebige Frequenzen ω an Stelle von (2)

$$(3) \quad P(\omega) = \frac{4\pi}{3} \cdot N \left(\alpha_0 + \frac{2\mu^2}{3E} \cdot \frac{1}{1 + i\omega\tau} \right),$$

1) Vgl. P. Debye u. W. Ramm, Ann. d. Phys. [5] 28. S. 28. 1937. Formel (15).

woraus sich ϵ' und ϵ'' in bekannter Weise ergeben. Man sieht indessen leicht, daß die beobachteten Werte von ϵ' und ϵ'' nicht durch die Formel (3) der einfachen Dipoltheorie dargestellt werden können. Es ist dann nämlich, unabhängig von der Wahl der Konstanten, das Maximum von ϵ'' stets halb so hoch, wie die Differenz aus den Grenzwerten ϵ_0 und ϵ_∞ von ϵ' für niedrige und hohe Frequenzen. Prüft man diese Beziehung für $T = 88^\circ$ (vgl. Abb. 4 und 6 der Arbeit H.P.), so ergibt sich diese Differenz = 0,6, das Maximum von ϵ'' aber nur = 0,19. Es liegt die Annahme nahe, daß man bei gegebener Temperatur nicht mit einer einheitlichen Relaxationszeit sondern mit einer Verteilung der Relaxationszeiten rechnen muß. Dann werden sich ein breiteres Dispersionsgebiet und niedrigere Werte von ϵ'' ergeben.

Bezeichnet man die Anzahl von Molekülen mit einer Relaxationszeit in dem Intervall $\tau \dots \tau + d\tau$ mit $N(\tau)d\tau$ und ihre potentielle Energie im inneren Felde mit $E(\tau)$, so wird (3) in folgender Weise zu verallgemeinern sein:

$$(4) \quad P(\omega) = \frac{4\pi}{3} \left(N\alpha_0 + \frac{2}{3} \mu^2 \frac{N_0}{E_0} + \frac{2}{3} \mu^2 \int_0^\infty \frac{N(\tau)}{E(\tau)} \frac{d\tau}{1 + i\omega\tau} \right).$$

Solange ein genauerer theoretischer Ansatz für die Vorgänge bei der Umwandlung nicht vorliegt, muß man versuchen, die Funktion $\frac{N(\tau)}{E(\tau)}$ so zu bestimmen, daß der empirische Verlauf von $P(\omega)$ wiedergegeben wird. Man kommt einigermaßen zum Ziel mit der einfachen Annahme, daß $\frac{N(\tau)}{E(\tau)}$ konstant ist für $0 \leq \tau \leq \tau_{\max}$ und 0 für $\tau > \tau_{\max}$. Es wird dann

$$\int_0^\infty \frac{N(\tau)}{E(\tau)} \cdot d\tau = \tau_{\max} \frac{N_r}{E_r} = \frac{N_r}{E_r},$$

wo N_r die Gesamtzahl der unter Energieabgabe drehbaren Moleküle und E_r einen durch diese Beziehung definierten Mittelwert ihrer Energiekonstanten bezeichnet. Daher wird

$$P(\omega) = \frac{4\pi}{3} \left(N\alpha_0 + \frac{2}{3} \mu^2 \frac{N_0}{E_0} + \frac{2}{3} \mu^2 \frac{N_r}{E_r} \cdot \frac{1}{\tau_{\max}} \int_0^{\tau_{\max}} \frac{d\tau}{1 + i\omega\tau} \right),$$

folglich

$$\Re P(\omega) = \frac{4\pi}{3} \left(N\alpha_0 + \frac{2}{3} \mu^2 \frac{N_0}{E_0} + \frac{2}{3} \mu^2 \frac{N_r}{E_r} \frac{\arctg(\omega \tau_{\max})}{\omega \tau_{\max}} \right),$$

$$J P(\omega) = -\frac{4\pi}{3} \cdot \frac{2}{3} \mu^2 \frac{N_r}{E_r} \frac{\lg(1 + \omega^2 \tau_{\max}^2)}{2\omega \tau_{\max}}.$$

Hieraus ergeben sich in bekannter Weise ϵ' und ϵ'' als Funktion der Frequenz ω . Es wurde nun versucht, die beiden Quotienten $\frac{N_o}{E_o}$ und $\frac{N_r}{E_r}$ und die Größe τ_{\max} so als Funktion der Temperatur

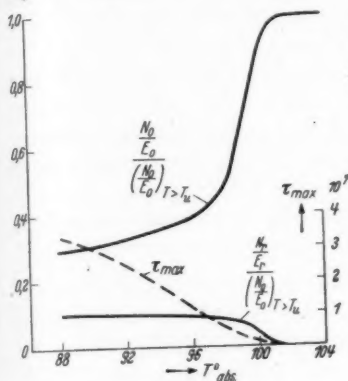


Abb. 1

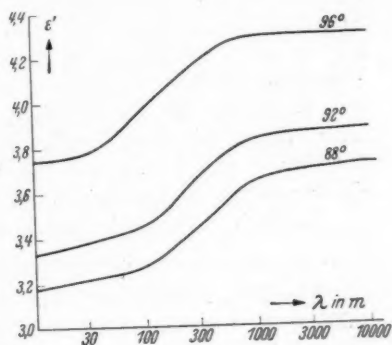


Abb. 2

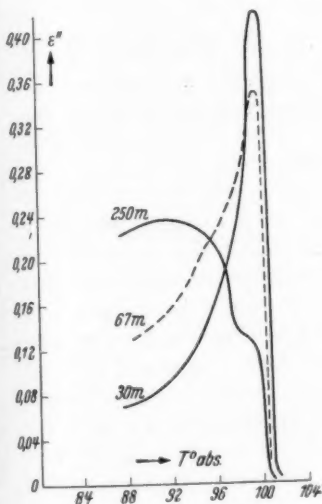


Abb. 3

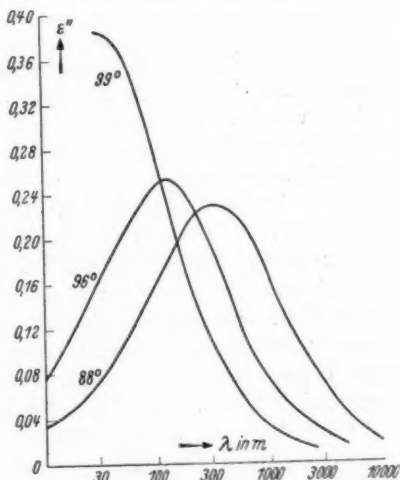


Abb. 4

zu bestimmen, daß die empirisch gefundene Temperaturabhängigkeit von ϵ' und ϵ'' für alle ω herauskommt. Abb. 1 zeigt die Annahmen über den Verlauf der genannten drei Größen; $\frac{N_o}{E_o}$ und $\frac{N_r}{E_r}$ sind im

Verhältnis zum Werte des Quotienten N/E für $T > T_u$ angegeben. Die Abb. 2—4 zeigen nun einige mittels dieser Annahmen berechnete Kurven für den Verlauf von ϵ' und ϵ'' als Funktion der Wellenlänge λ bei verschiedenen T und als Funktion von T bei verschiedenen λ . Die Kurven stimmen gut mit den empirischen Kurven Abb. 4—6 der Arbeit H.P. überein. Auch soweit empirische Kurven nicht wiedergegeben sind, ist Übereinstimmung mit den Messungsergebnissen in großen Zügen festzustellen: die Verschiebung und Erhöhung des Maximums in Abb. 4 mit steigender Temperatur stimmt mit dem experimentellen Befund, das Flacherwerden der Kurven von Abb. 3 und das Verschwinden eines ausgeprägten Maximums mit wachsender Wellenlänge wurden ebenfalls beobachtet.

Dadurch sind die in Abb. 1 wiedergegebenen Annahmen über τ_{\max} , $\frac{N_0}{E_0}$ und $\frac{N_r}{E_r}$ gerechtfertigt.

Die Relaxationszeiten sind im α -Zustand von der Größenordnung 10^{-7} sec, also, wie zu erwarten, wesentlich größer als bei Flüssigkeiten (z. B. für Wasser bei Zimmertemperatur 10^{-11} bis 10^{-10} sec), während sie im β -Zustand für die hier benutzten Frequenzen unmeßbar klein sind.

Von den Größen $\frac{N_0}{E_0}$ und $\frac{N_r}{E_r}$, die als ein Maß für die Polarisierbarkeit im α -Zustand angesehen werden können, geht die erstere mit Annäherung an die Umwandlungstemperatur gegen den Wert von N/E im β -Zustand, die letztere gegen Null. Aussagen über den Verlauf der Größen N und E selbst lassen sich hieraus nicht mit Sicherheit gewinnen.

Es ist wohl anzunehmen, daß N_r/E_r auch bei genügend tiefen Temperaturen gegen Null geht und daß damit die dielektrischen Verluste auf ein bestimmtes Temperaturgebiet unterhalb der Umwandlungstemperatur beschränkt sind. Vielleicht kann man sich vorstellen, daß gewisse Bereiche sich schon unterhalb der Umwandlungstemperatur umwandeln und sich dann vergrößern, und daß die Verluste am Rande dieser Bereiche auftreten, wo ein Zwangszustand herrscht. Dadurch wäre zu verstehen, daß die Zahl der für die Verluste verantwortlichen Moleküle zuerst zunimmt und dann mit dem Zusammenwachsen der genannten Bereiche wieder abnimmt.

Betrachtet man nicht den Umwandlungsvorgang selbst, sondern nur den α - und β -Zustand in einem Abstand von der Umwandlungstemperatur, so werden die Moleküle in beiden Zuständen durch ein inneres Feld gerichtet, das im β -Zustand zwar im Mittel geringer ist, aber noch ausreicht, eine Molekülrotation zu verhindern.

Die Umwandlung scheint also nicht, wie vielfach angenommen, in einem Übergang von Pendelung zu Rotation zu bestehen. Vielmehr verhält sich der β -Zustand in bezug auf die Drehbewegung der Moleküle wie eine Flüssigkeit mit hohem innerem Felde. Es liegt daher die Annahme nahe, daß zwischen dem α - und dem β -Zustand in bezug auf die Lage und Bewegung der Molekülachsen derselbe Unterschied besteht wie im allgemeinen zwischen dem festen und flüssigen Zustand. Das würde also bedeuten, daß im α -Zustand die Moleküle um feste und regelmäßig orientierte Gleichgewichtslagen pendeln, während im β -Zustand nur die Gleichgewichtslagen einzelner räumlich und zeitlich wechselnder Gruppen unter sich orientiert sind¹⁾. Im allgemeinen erfolgt dieser Übergang am Schmelzpunkt, gleichzeitig mit der Zerstörung des Gitters, d. h. der regelmäßigen Anordnung der Gleichgewichtslagen der Atom- oder Molekülschwerpunkte; hier gehen die regelmäßigen Anordnungen der Gleichgewichtslagen für Rotations- und Translationsbewegung bei verschiedenen Temperaturen verloren.

Inwieweit sich diese Deutung auf andere Rotationsumwandlungen verallgemeinern läßt, muß dahingestellt bleiben. Die Umwandlungspunkte von HBr und HJ sind ja schon insofern von anderer Art, als bei ihnen die Umwandlung ohne Änderung der Kristallstruktur erfolgt. Elektrische Messungen²⁾ an diesen Stoffen ergeben auch ein anderes Verhalten der Dielektrizitätskonstante als beim festen HCl.

1) Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt auch auf Grund rein theoretischer Überlegungen J. Frenkel, Journ. exp. theor. Phys. **6**, S. 902. 1936.

2) C. P. Smyth u. C. S. Hitchcock, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, S. 1278. 1931; G. Damköhler, Ann. d. Phys. [5] **31**, S. 76. 1938.

Jena, Theoret.-physikal. Institut der Universität, im Januar 1938.

(Eingegangen 20. Januar 1938)

Das Bogenspektrum des Indiums In I

Von F. Paschen

Wohl am augenfälligsten erscheint das von M. Planck entdeckte quantenmäßige Auftreten der atomaren Energiegrößen in der von N. Bohr und E. C. Stoner aufgestellten Tabelle des Aufbaues der Elektronenschalen im System der Elemente. Aus ihr folgen die Quantenzahlen der Zustände oder Spektraltermine, welche bei der Anregung eines Atoms oder Ions vorkommen, wie es Bohr auf Grund der Spektren gelehrt hat. Bei mehr als einem Valenzelektron können Schwierigkeiten in der Deutung der Spektren auftreten. Eine solche möge hier am Beispiele der Spektren In I und In II erörtert werden.

Erstens: Die 2D -Reihe von In I und ebenso auch von Al I und Ga I zeigt anomale Aufspaltungen der aufeinanderfolgenden Glieder.

Tabelle 1

Die Aufspaltung $n^3D_{3/2} - n^3D_{1/2}$ der ersten 5 3D -Terme (I—V) in cm^{-1}

	I	II	III	IV	V
Al I	1,34	4,54	3,99	2,40	1,44
Ga I	6,19	8,43	5,52	4,09	3,19
In I	23,30	49,69	25,34	18,99	15,11

Die Aufspaltung des ersten, tiefsten 3D -Termes ist in jedem der drei Spektren geringer als die der folgenden Terme. Vom Term II an nehmen die Aufspaltungen ab wie in den übrigen Spektren.

Zweitens: In den Spektren II derselben Elemente hat der tiefste $nsnd^1D_2$ -Term einen bedeutend größeren Zahlenwert als der tiefste $nsnd^3D_2$ -Term.

Tabelle 2

Werte der ersten Terme n^1D_2 und n^3D_2 nach bisheriger Ordnung

	I	II	III	IV
Al II { n^1D_2	66381,4	41772,9	27068,4	17946,3
{ n^3D_2	56312,5	30379,5	19040,5	—
Ga II { n^1D_2	57739	(38270)	25764	17021
{ n^3D_2	51612	28292	17934	—
In II { n^1D_2	54571,39	38314,93	25528,84	16799,37
{ n^3D_2	50025,37	27423,13	17455,81	—

In den Spektren I der Erdalkalien und von Zn, Cd, Hg sind die $nsnd\ ^1D_2$ -Terme zweifellos oft so groß oder etwas größer als die $nsnd\ ^3D_2$ -Terme. Aber der Unterschied in Tab. 2 ist auffallend groß und bleibt so bestehen für höhere Glieder der Reihe (In II $13\ ^1D_2 = 4310,87$, $13\ ^3D_2 = 3607,4$). Im Spektrum In II¹⁾ ist die Hyperfeinstruktur mit dieser Ordnung der Terme nicht im Einklang und veranlaßte mich, den ersten Term 54571,39 aus der $5snd\ ^1D_2$ -Reihe herauszunehmen und anzusehen als Term $5p^2\ ^1D_2$. Dafür rücken die unter II (III, IV) gegebenen Terme an die Stelle von I (II, III). Für höhere n nähern sich dann die stets kleineren Terme $n\ ^1D_2$ denjenigen $n\ ^3D_2$ in theoretisch plausibler Weise ($13\ ^1D_2 = 3568,7$, $13\ ^3D_2 = 3607,4$). Analog wäre die Reihe für Ga II und auch wohl für Al II zu ordnen.

Man könnte nun meinen, daß die ersten D -Terme der Spektren I in Tab. 1 ähnlich zu betrachten seien. Wenn das erste Glied nicht der $(5s)^2nd$ -Reihe, sondern der Konfiguration $(5p)^25s$ entspräche, was nach der Termgröße möglich wäre, wäre seine kleinere Aufspaltung verständlich. An seine Stelle wäre das Glied II Tab. 1 zu rücken, und es würde die Aufspaltung in der Reihe regulär abnehmen. Ferner würde im Spektrum I ein Abkömmling des $(5p)^2\ ^1D_2$ -Termes dieselbe Rolle spielen, wie dieser im Spektrum In II. Diese Auffassung der anomalen 3D -Reihe der Spektren I ist indessen unwahrscheinlich, wie aus den Quantendefekten $n - n^*$ der D -Reihen der Spektren Ag I, Cd I und II, In II hervorgeht, welche sich auf dieselben d -Elektronen beziehen. Die Defekte aller D -Zustände dieser Spektren haben im Einklang mit dem Elektronenaufbau von Bohr und Stoner die Größenordnung $2 \pm 0,2$. Ordnet man in In I das zweite Glied $n = 5$ zu und läßt das erste Glied fort, so wird der Quantendefekt um 1 erniedrigt und beträgt in der Reihe 1,198 bis 1,309, was unmöglich erscheint.

Dem irregulären Verlaufe der Aufspaltung entspricht auch ein irregulärer Verlauf der Termfolge n^2D des Spektrum In I. Keine der bekannten Formeln stellt die Folge dar. Die Glieder von $n = 6$ an lassen sich einigermmaßen beschreiben durch die Formel

$$n^* = n - a + \frac{a}{n} + \beta T,$$

wobei n die wahre Quantenzahl und T den Termwert bedeutet. Mit den Werten $a = 2,462966$, $\alpha = +1,78163$, $\beta = -4,21113 \times 10^{-6}$ ergibt sie für die Schwerpunkte n^2D der Terme $n\ ^2D_{3/2}$ und $n\ ^2D_{5/2}$ Anschluß

1) F. Paschen u. J. S. Campbell, Ann. d. Phys. 31. S. 29. 1938.

an die beobachteten Werte bei $n = 6, 9, 12, 14$ und bei den übrigen n folgende Abweichungen Δ (beob.-ber.)

$n =$	5	7	8	9	11	13
$\Delta n^2 D$	+114,43	-1,94	-0,99	+0,40	+0,49	-0,19
Δn^*	-0,011812	+0,000962	+0,000789	-0,000826	-0,001471	+0,00105

Ein Anschluß bei $n = 5$ anstatt bei $n = 6$ würde bei den Werten $n = 6$ und 7 bedeutende Abweichungen bringen, und diese würden dann parallel gehen mit zu großen Aufspaltungen dieser Terme. So betrachtet gleicht diese Reihe der $n^3 F$ -Reihe von Al II, der $^3 D$ -Reihe in Ca I und anderen, deren Irregularitäten von Shenstone und Russell¹⁾ auf eine Resonanz zurückgeführt wurden. Hiernach rührt die Störung im Verlauf der $^2 D$ -Reihe und in der Aufspaltung ihrer Glieder von einer Resonanz mit einem artverwandten ($^2 D$ -)Term her, der dem $6^2 D$ -Term der Reihe nahe liegt. Ähnlich werden die Verhältnisse bei Al I und Ga I liegen.

Betreffs des störenden Terms sei erwähnt, daß in Al I und In I je ein Linienpaar von der Aufspaltung des Grund- $^2 P$ -Termes gefunden ist, welches in „Paschen-Götze“ als Kombination dieses $^2 P$ -Termes mit dem tiefsten $^2 F$ -Term gedeutet ist. Statt dieser bei ungestörtem Leuchten unwahrscheinlichen Kombination möchte ich annehmen, daß der Term zwar dem tiefsten $^2 F$ -Term naheliegt, aber ein anderer ist, nämlich ein solcher ($^2 D$), der hier als störender in Betracht kommen kann²⁾. Der Wert dieses Termes ist in In I 6962,3 (Tabellen 4 und 7), während als Wert des $4^2 F$ -Termes extrapoliert wird 6969 ± 2 (Tab. 3).

Tabelle 3
Die $n^2 F$ -Reihe von In I

$n =$	4	7	8	9	10	11	12
$n^2 F$ { beob.	—	2263,70	1731,23	1366,58	1105,97	913,40	767,01
ber.	6969,21	63,77	31,14	66,49	05,97	13,42	67,09
n^* { beob.	—	6,96253	7,96158	8,96106	9,96105	10,9609	11,9612
ber.	3,96812	243	178	134	103	608	606

In den Tabellen 4, 5, 6, 7 sei das Spektrum In I dargelegt. Auf Grund neuer Messungen gelegentlich der Arbeit über In II und weiterer an Aufnahmen von Geissleröhren und Entladungen im

1) A. G. Shenstone u. H. N. Russell, Phys. Rev. **39**, S. 415. 1932.

2) Ähnlich wird diese Kombination in anderen Spektren anzusehen sein (Na I, Zn I, Cd I, Hg I, Tl I), soweit sie nicht auf elektrische Felder zurückzuführen ist.

Tabelle 4
Termwerte In I

$n =$	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$(5s)^2 ns \left\{ \begin{matrix} {}^2S_{1/2} \\ {}^2P_{1/2} \end{matrix} \right\}$		22297,06 2,218467	10368,24 3,253301	6033,22 4,264835	3951,38 5,26990	2789,10 6,27256	2074,07 7,27386	1602,74 8,27457	1275,80 9,27439	1039,49 10,2746	863,05 11,2769
$(5s)^2 np \left\{ \begin{matrix} {}^2P_{1/2} \\ {}^2D_{3/2} \end{matrix} \right\}$	46669,93 2212,56 44457,37	14853,32 298,18 14555,14	7808,58 111,49 7697,09	4842,83 54,34 4788,49	3300,84 30,44 3270,40	2394,76 18,96 2375,80	(1816,70) (12,56) 1804,14				
$(5s)^2 nd \left\{ \begin{matrix} {}^2D_{3/2} \\ {}^2F_{5/2} \end{matrix} \right\}$	13777,81 23,30 13754,51	7621,45 49,89 7571,56	4833,70 25,34 4808,36	3334,30 18,99 3315,31	2435,67 15,11 2420,56	1854,87 11,96 1842,91	1458,42 9,57 1448,85	1175,95 8,06 1167,89	967,85 6,94 960,91	810,63 6,02 804,61	683,24
$(5s)^2 nf \left\{ \begin{matrix} {}^2F_{5/2} \end{matrix} \right\}$			2263,73	1731,22	1366,54	1105,89	913,43				
			2263,67	1731,23	1366,62	1106,04	913,37	767,01			

$$(5p)^2 5s \left\{ \begin{matrix} {}^4P_{1/2}^* & 11692,27 \\ {}^4P_{3/2}^* & 1043,14 \\ {}^4P_{5/2}^* & 10649,13 \end{matrix} \right\} \left(\begin{matrix} {}^2D_{3/2}^* & 6962,64 \\ {}^2D_{5/2}^* & 0,67 \\ {}^2D_{7/2}^* & 6961,97 \end{matrix} \right)^{1)}$$

1) Vgl. S. 150 und Tab. 7.

elektrischen Widerstandsofen sind die Wellenlängen im Gebiete 9170 bis 2180 Å gewonnen. Die meisten roten Linien sind neu (einige derselben in der Sonne). Von Uhler und Tanch¹⁾ unverändert übernommene Wellenlängen sind in Tab. 5 mit * versehen. Die

Tabelle 5
Die Wellenlängen von In I

	λ_L	ν	Term-Tab.	Sonne ²⁾	Int.	
					Disk.	Spot.
$6^3P_{1/2} - 9^3S_{1/2}$	9170,2	10901,9	01,94			
$6^3P_{1/2} - 6^3D_{3/2}$	8909,53	11220,85	20,84			
$6^3P_{1/2} - 6^3D_{5/2}$	8894,48	11239,64	39,88			
$5^3D_{3/2} - 7^3F_{7/2}$	8700,19	11490,84	90,84	8700,82	— 2	
$5^3D_{3/2} - 7^3F_{5/2}$	8682,64	11514,08	14,08			
$6^3P_{1/2} - 6^3D_{3/2}$	8678,93	11519,00	19,02	8678,951	— 2	
$6^3P_{1/2} - 10^3S_{1/2}$	8496,70	11766,04	66,04			
$5^3D_{3/2} - 8^3F$	8314,91	12023,28	23,28			
$5^3D_{3/2} - 8^3F$	8298,82	12046,59	46,58			
$6^3P_{1/2} - 10^3S_{3/2}$	8286,63	12064,32	64,32			
$6^3P_{1/2} - 9^3D_{3/2}$	8248,93	12119,46	19,47			
$6^3P_{1/2} - 9^3D_{5/2}$	8238,64	12134,58	34,58	8238,54	— 2	— 1
$5^3D_{3/2} - 9^3F$	8070,18	12387,89	87,89			
$5^3D_{3/2} - 9^3F$	8054,98	12411,27	11,23			
$6^3P_{1/2} - 9^3D_{5/2}$	8050,81	12417,69	17,65			
$6^3P_{1/2} - 11^3S_{1/2}$	8009,93	12481,08	81,07			
$5^3D_{3/2} - 10^3F$	7903,92	12648,47	48,54			
$5^3D_{3/2} - 10^3F$	7889,28	12671,92	71,84			
$6^3P_{1/2} - 10^3D_{3/2}$	7871,71	12700,22	00,22			
$6^3P_{1/2} - 10^3D_{5/2}$	7864,27	12712,23	12,23			
$6^3P_{1/2} - 11^3S_{3/2}$	7823,08	12779,17	79,25			
$5^3D_{3/2} - 11^3F$	7785,33	12841,14	41,11			
$5^3D_{3/2} - 11^3F$	7771,26	12864,38	64,41			
$5^3D_{3/2} - 12^3F$	7697,6	12987,5	87,50			
$6^3P_{1/2} - 10^3D_{5/2}$	7691,04	12998,56	98,45			
$6^3P_{1/2} - 11^3D_{3/2}$	7627,83	13106,29	06,29			
$6^3P_{1/2} - 11^3D_{5/2}$	7463,48	13394,89	94,90			
$6^3S_{1/2} - 7^3P_{1/2}$	6900,13	14488,48	88,48			
$6^3S_{1/2} - 7^3P_{3/2}$	6847,44	14599,97	99,97			
$6^3S_{1/2} - 8^3P_{1/2}$	5727,68	17454,23	54,23	5727,661	— 1	4
$6^3S_{1/2} - 8^3P_{3/2}$	5709,91	17508,57	08,57	5709,991	— 1	
$6^3S_{1/2} - 9^3P_{1/2}$	5262,74	18996,22	96,22			
$6^3S_{1/2} - 9^3P_{3/2}$	5254,32	19026,66	26,66			
$6^3S_{1/2} - 10^3P_{1/2}$	5023,15	19902,30	02,30			
$6^3S_{1/2} - 10^3P_{3/2}$	5018,37	19921,26	21,26			
$6^3S_{1/2} - 11^3P_{3/2}$	4878,37	20492,92	92,92			
$5^3P_{1/2} - 6^3S_{1/2}$	4511,310*	22160,30	60,31	4511,31 11,352 4101,750 zugl. H δ	— 1 N 40 N	— 1
$5^3P_{1/2} - 6^3S_{3/2}$	4101,764*	24372,89	72,87			3
$5^3P_{3/2} - 5^3D_{3/2}$	3258,565*	30679,53	79,56			
$5^3P_{3/2} - 5^3D_{5/2}$	3256,089*	30702,85	02,86			
$5^3P_{1/2} - 5^3D_{5/2}$	3089,356*	32892,15	92,12	3089,331	(Fe)	2

1) H. S. Uhler u. J. W. Tanch, *Astrophys. Journ.* 55. S. 291. 1922.

2) Revision of Rowlands Table, Carnegie Institution of Washington 1928.

Tabelle 5 (Fortsetzung)

	λ_L	ν	Term-Tab.		λ_L	ν	Term-Tab.
$5^2P_{3/2} - 7^2S_{1/2}$	2332,630	34089,12	89,13	$5^2P_{3/2} - 13^2S_{1/2}$	2315,09	43181,6	81,57
$5^2P_{3/2} - 7^2S_{1/2}$	2759,878	36901,69	01,69	$5^2P_{3/2} - 12^2D_{3/2}$	2309,75	43281,4	81,42
$5^2P_{3/2} - 6^2D_{3/2}$	2713,996	36885,92	35,92	$5^2P_{3/2} - 12^2D_{5/2}$	2309,32	43289,5	89,48
$5^2P_{3/2} - 6^2D_{5/2}$	2710,265	36885,81	85,81	$5^2P_{3/2} - 8^2D_{3/2}$	2306,86	43335,6	35,63
$5^2P_{3/2} - 8^2S_{1/2}$	2601,756*	38424,08	24,15	$5^2P_{3/2} - 14^2S_{1/2}$	2302,49	43417,9	17,88
$5^2P_{3/2} - 6^2D_{3/2}$	2560,160	39048,48	48,48	$5^2P_{3/2} - 12^2D_{3/2}$	(2298,697)	43489,52 ¹⁾	89,52
$5^2P_{3/2} - 7^2D_{3/2}$	2522,985	39623,65	23,67	$5^2P_{3/2} - 13^2D_{3/2}$	2298,33	43496,46	96,46
$5^2P_{3/2} - 7^2D_{5/2}$	2521,371*	39649,01	49,01	$5^2P_{3/2} - 15^2S_{1/2}$	2293,17	43594,3	94,32
$5^2P_{3/2} - 9^2S_{1/2}$	2468,023	40505,99	05,99	$5^2P_{3/2} - 14^2D_{3/2}$	(2290,416)	43646,74 ¹⁾	46,74
$5^2P_{3/2} - 8^2S_{1/2}$	2460,079*	40636,78	36,71	$5^2P_{3/2} - 14^2D_{5/2}$	2290,100	43652,8	52,76
$5^2P_{3/2} - 8^2D_{3/2}$	2430,986	41123,07	23,07	$5^2P_{3/2} - 15^2D_{3/2}$	2283,75	43774,1	74,13
$5^2P_{3/2} - 8^2D_{5/2}$	2429,864	41142,06	42,06	$5^2P_{3/2} - 10^2S_{1/2}$	2278,196	43880,83	80,83
$5^2P_{3/2} - 10^2S_{1/2}$	2399,177	41668,27	68,27	$5^2P_{3/2} - 9^2D_{3/2}$	2269,991	44234,26	34,26
$5^2P_{3/2} - 7^2D_{5/2}$	2389,543*	41836,25	36,23	$5^2P_{3/2} - 11^2S_{1/2}$	2241,664	44595,86	95,86
$5^2P_{3/2} - 9^2D_{3/2}$	2378,996	42021,70	21,70	$5^2P_{3/2} - 10^2D_{3/2}$	2230,699	44815,06	15,06
$5^2P_{3/2} - 9^2D_{5/2}$	2378,141	42036,82	36,81	$5^2P_{3/2} - 12^2S_{1/2}$	2218,219	45067,19	67,19
$5^2P_{3/2} - 11^2S_{1/2}$	2358,698	42383,30	83,30	$5^2P_{3/2} - 11^2D_{3/2}$	2211,137	45211,51	11,51
$5^2P_{3/2} - 10^2D_{3/2}$	2346,561	42602,50	02,50	$5^2P_{3/2} - 13^2S_{1/2}$	2202,240	45394,11	94,13
$5^2P_{3/2} - 10^2D_{5/2}$	2345,903	42614,46	14,46	$5^2P_{3/2} - 12^2D_{3/2}$	2197,407	45498,98	93,98
$5^2P_{3/2} - 9^2S_{1/2}$	2340,186	42718,55	18,55	$5^2P_{3/2} - 14^2S_{1/2}$	(2190,835)	45630,44 ¹⁾	30,44
$5^2P_{3/2} - 12^2S_{1/2}$	2332,755	42854,63	54,63	$5^2P_{3/2} - 13^2D_{3/2}$	2187,40	45702,1	02,08
$5^2P_{3/2} - 11^2D_{3/2}$	2324,924	42998,95	98,95	$5^2P_{3/2} - 15^2S_{1/2}$	(2182,400)	45806,88 ¹⁾	06,88
$5^2P_{3/2} - 11^2D_{5/2}$	2324,407	43008,52	08,52	$5^2P_{3/2} - 14^2D_{3/2}$	2179,90	45859,3	59,30

absoluten Zahlenwerte der Terme sind auf die 2^2F -Reihe gegründet (Tab. 3), deren effektive Quantenzahlen n^* dargestellt sind durch

$$n^* = n - a + \alpha \times n^2 F, \quad a = +0,040312, \quad \alpha = 1,210 \times 10^{-6}.$$

Tabelle 6

Die Kern-Moment-Feinstruktur-Gruppen $5^2P_{3/2} - 4^2P_{3/2}$

	Int.	$I' \rightarrow I$	λ_L	ν	S
$5^2P_{3/2} - 4^2P_{3/2}^*$	9	4	3051,218	32764,287	32763,12 (65,10)
	10	5	51,083	65,796	
	5	3	2957,089	33807,176	33808,24 (08,24)
	6	4	57,041	07,719	
$5^2P_{3/2} - 4^2P_{5/2}^*$	7	5	56,987	08,336	34977,64 (77,66)
	8	6	56,922	09,083	
	3	4	2858,2165	34976,586	34977,64 (77,66)
	6	4	58,1865	76,953	
$5^2P_{3/2} - 4^2P_{7/2}^*$	6	5	58,084	78,153	35239,34 (39,34)
	5	5	58,0594	78,508	
	4	2	2897,0383	35237,668	35239,34 (39,34)
	5	3	37,0060	38,068	
$5^2P_{3/2} - 4^2P_{9/2}^*$	6	4	36,9654	38,573	36019,894 (20,537)
	7	5	36,9201	39,136	
	8	6	36,8617	39,860	36020,78 (20,80)
	9	7	36,7950	40,684	
$5^2P_{3/2} - 4^2P_{11/2}^*$	4	4	2775,4246	36019,894	36020,78 (20,80)
	5	5	75,3750	20,537	
	6	6	75,2986	21,529	

1) Werte in Klammer nicht gemessen.

Bei dieser Normierung der absoluten Termwerte nähern sich die Quantendefekte $n - n^*$ der höheren 2S -Terme zugleich dem konstanten Werte 3,725, wie die in der 2S -Reihe der Tab. 4 angegebenen Werte n^* zeigen.

Die Gruppen $5^2P_{j/2} - 4^2P_j^*$ sind in Hyperfeinstruktur gemessen. Die Aufspaltungsfaktoren der Terme sind in cm^{-1} (Annahme $i = \frac{9}{2}$)

$$\begin{array}{ccccc} 4P_{3/2}^* & 4P_{1/2}^* & 4P_{1/2}^* & 5^2P_{3/2} & 5^2P_{1/2} \\ + ,126 & ,135 & ,309 & ,011 & ,076 \end{array}$$

Die Anordnung der Tab. 6 entspricht derjenigen in In II.

Von den folgenden Linien (Tab. 7), welche stets auftreten (schon bei niedriger Anregung in elektrischen Ofen) und wahrscheinlich zu In I gehören, konnten 3 der Kombination $5^2P - 6^2P$ und 7 einem Term $A = -22151,8$ ($5s5p6s4P$) zugeordnet werden. Betreffs der Kombination $5^2P - 2D^*$ vgl. S. 150.

Tabelle 7
Weitere Linien von In I

	Int.	λ_L	ν	ber.
$7^2D_{3/2} - A$	1	3708,12	26960,2	60,2
$5^2P_{3/2} - 6^2P_{1/2}$	$5 = \nu$	3376,98	29609,8	04,05
$6^2D_{3/2} - A$	5	3363,39	29723,4	23,4
$6^2D_{1/2} - A$	1	3357,74	29773,4	73,3
$5^2P_{3/2} - 6^2P_{3/2}$	6	3343,27	29902,2	02,23
$4P_{3/2}^* - A$	10	3186,85	31369,89	69,8
$5^2P_{1/2} - 6^2P_{3/2}$	3	3112,90	32115,1	14,79
$4P_{1/2}^* - A$	7	3047,80	32301,0	00,9
	4	2969,42	33330,1	
	3	2966,88	33695,6	
	3	2964,78	33719,6	
$5^2P_{3/2} - A$	4	2784,205	35906,92	06,3
$5^2D_{3/2} - A$	2	2782,40	35929,6	29,6
$5^2P_{1/2} - 4^2D_{3/2}^*$	3	2666,20	37495,4	} vgl. S. 150 und 151
$5^2P_{1/2} - 4^2D_{1/2}^*$	2	2517,67	39707,3	
	6	2485,40	40222,8	
	6	2470,59	40463,9	
	6	2423,17	41255,7	
	5	2422,59	41265,6	
	3	2341,61	42688,9	

Berlin NW., Lessingstr. 56.

(Eingegangen 13. Februar 1938)

Über photochemische Vorgänge in Kristallen

Von R. Hilsch und R. W. Pohl

(Mit 4 Abbildungen)

Seit Jahren haben wir uns um die Aufklärung von photochemischen Vorgängen im Innern fester Körper bemüht. Als Versuchsmaterial dienten klar durchsichtige Einkristalle. Die Konzentration der absorbierten Lichtquanten wurde nicht größer gewählt als bei der normalen Belichtung der photographischen Platten und Filme. Es wurden also im cm^3 etwa 10^{15} , für Schauversuche auch etwa 10^{16} , Lichtquanten zur Absorption gebracht. Die dabei gebildeten Reaktionsprodukte sind der Menge nach für eine chemische Bestimmung viel zu gering. Bei photographischen Forschungen hilft man sich allgemein mit der chemischen Entwicklung: Man vergrößert die ursprünglich abgeschiedene Silbermenge auf chemischem Wege um 7—8 Zehnerpotenzen. — Statt dessen haben wir nur physikalische Methoden angewandt und die Menge des primär gebildeten Reaktionsproduktes entweder aus Höhe und Breite seiner optischen Absorptionsbande bestimmt oder auf elektrischem Wege.

Man kann die Kristalle in möglichst großer chemischer Reinheit darstellen und photochemisch untersuchen. Diesen Weg haben wir zuerst verfolgt. — Man kann die Kristalle jedoch auch als Lösungsmittel für Stoffe ähnlicher chemischer Beschaffenheit benutzen, so Mischkristalle herstellen und an diesen photochemische Beobachtungen ausführen. Dies Verfahren hat sich als sehr ergiebig erwiesen. Hier soll nur von ihm die Rede sein.

Als Beispiel wählen wir einen KBr-Kristall mit einem Zusatz von 10^{-6} KH. Kaliumbromid selbst ist ebenso wie reines Silberbromid praktisch unempfindlich gegen Licht. Der Mischkristall hingegen ist in keiner Weise der empfindlichsten photographischen Platte unterlegen. Die Lichtabsorption eines solchen Mischkristalles ist wohl definiert. Der KH-Zusatz erzeugt eine Absorptionsbande mit einem Maximum bei 228μ (Abb. 1). Lichtabsorption in dieser Bande zerspaltet das Kaliumhydrid nach der Gleichung



Die gebildeten Kaliumatome erscheinen im Kristallgitter in Form der bekannten Farbzentren mit einer Absorptionsbande bei 630μ .

Die Quantenausbeute ergibt sich zu etwa 27%, d. h. man erhält auf etwa je 4 Lichtquanten einen photochemischen Elementarprozeß.

Warum erhält man nicht das volle Quantenäquivalent, also die Quantenausbeute 100%? Antwort: Die Absorption eines Licht-

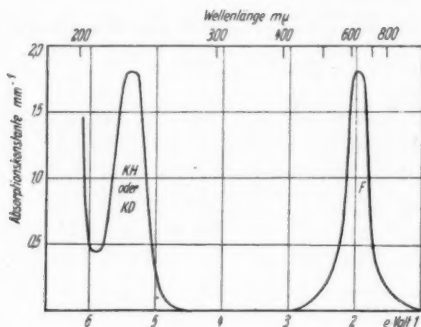


Abb. 1. Absorptionsspektrum eines KH-KBr-Mischkristalles, in dem rund die Hälfte des KH bereits photochemisch in K und H zerspalten ist. Die K-Atome erzeugen als „Farbzentren“ die mit *F* bezeichnete Bande. Dieser Mischkristall ist dadurch ausgezeichnet, daß die Absorptionsbande des KH noch gut von der Eigenabsorption des Grundmaterials (KBr) getrennt ist

quanten allein genügt nicht, um einen photochemischen Elementarprozeß im Innern eines festen Körpers hervorzurufen. Unerläßlich sind gleichzeitig die Wärmeschwingungen des Gitters. Die oben genannten Messungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt, und da ist man noch erheblich von der Quantenausbeute 100% entfernt.

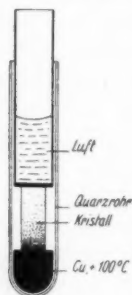


Abb. 2. Vorführungsversuch über den Einfluß der Temperatur auf den photochemischen Vorgang im Kristall

Qualitativ zeigt man diese entscheidende Mitwirkung der Wärmebewegung mit dem in Abb. 2 skizzierten Schauversuch. Ein KH-haltiger KBr-Kristall befindet sich im Innern eines Quarzglasrohres *G*. Unten ruht er auf einem Kupferklotz *Cu*, oben ist ein Neusilberrohr mit flachem Boden aufgedrückt. Der Kupferklotz wird auf über 100°C erwärmt, das Neusilberrohr mit flüssiger Luft gefüllt und der Kristall dann von außen einige Sekunden mit dem Licht eines Cd-Funkens

bestrahlt. Der heiße untere Teil des Kristalles wird tief blau verfärbt, weiter nach oben hin wird die Farbe blasser, und das kalte obere Ende des Kristalles bleibt klar. Dort sind keine Farbzentren aufgetragen.

Prof. Mott-Bristol äußerte die Vermutung, daß dieser Einfluß der Temperatur mit einer Diffusion der entstandenen Wasserstoffatome zusammenhänge, und daß man bei der photochemischen Zersetzung von KD eine andere Temperaturabhängigkeit zu erwarten habe als bei der von KH. Daß sich KD ebensogut zersetzen läßt wie KH und seine Absorptionsbande an der gleichen Stelle liegt, war uns bekannt¹⁾. Wir haben daher Herrn Dr. Kleinschrod

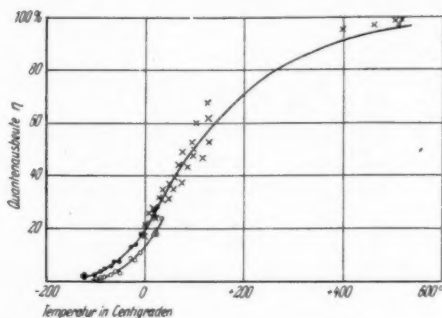


Abb. 3. Einfluß der Temperatur auf die Quantenausbeute der photochemischen Zersetzung von KH- und KD-Molekülen, die unter Mischkristallbildung in KBr eingebaut sind. x Messungen von Hilsch und Pohl, ● und ○ Messungen von Dr. Kleinschrod

veranlaßt, die Temperaturabhängigkeit der photochemischen KD-Zersetzung zu untersuchen. Seine Ergebnisse sind in Abb. 3 mit ○ dargestellt. Sie zeigen, daß zur photochemischen Zersetzung des KD in der Tat höhere Temperaturen erforderlich sind als zur Zersetzung des KH. Dr. Kleinschrods Messungen sind nicht wie unsere älteren bis zu Temperaturen von 500° C durchgeführt, weil er aus äußeren Gründen nur das optische Beobachtungsverfahren zur Mengenbestimmung der Farbzentren anwenden konnte und nicht das bei hohen Temperaturen allein brauchbare elektrische.

Es hieß oben, daß KH unter Mischkristallbildung im KBr eingebaut sei und daß die gelöste Substanz, also KH, dem Lösungs-

1) R. Hilsch u. R. W. Pohl, Gött. Nachr. Math. Phys. Kl. (N. F.) II, 2, S. 139. 1936.

mittel KBr sehr ähnlich sei. Die erste Behauptung stützt sich auf Untersuchungen Zintls¹⁾. Außerdem haben neuerdings Dr. Saur und Dr. Stasiw die Gitterkonstante der KBr-Kristalle mit KH-Zusatz mit Röntgenlicht gemessen und für den ganzen Kristall eine einheitlich verkleinerte Gitterkonstante gefunden. Ein Bericht über ihre Versuche erscheint demnächst in den Göttinger Nachrichten.

Die weitgehende Ähnlichkeit von KH und KBr ist bekannt. Beide Stoffe kristallisieren in gleicher Weise kubisch. Neu ist die grundsätzliche Übereinstimmung ihrer Absorptionsspektren. Die Abb. 4

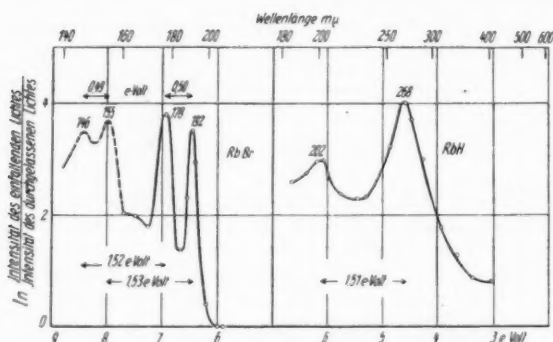


Abb. 4. Die ersten ultravioletten Absorptionsbanden von RbBr und RbH, letztere von cand. phys. Rauch gemessen

zeigt links das Absorptionsspektrum von RbBr²⁾, rechts das jetzt von cand. phys. Rauch gemessene Absorptionsspektrum des RbH. Für die Alkalihalogenidkristalle haben wir früher die Lage der ersten Absorptionsbande darstellen können mit der Formel

$$(1) \quad h\nu = E - J + Q.$$

Darin bedeutet:

h = Plancksche Konstante = $6,55 \cdot 10^{-34}$ Watt sec²,

E = Elektronenaffinität des Anions in eV,

J = Ionisierungsarbeit des Kations in eV,

1) E. Zintl u. A. Harder, [Ztschr. f. phys. Chem. (B) 14. S. 265. 1931; 28. S. 478. 1935.

2) R. Hilsch u. R. W. Pohl, Ztschr. f. Phys. 59. S. 812. 1930. Der gestrichelte Teil der Kurve ist ergänzt nach Messungen von E. G. Schneider u. H. M. O'Bryan, Phys. Rev. 51. S. 293. 1937.

$$Q = 1,75 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e}{d} = \text{Coulombscher Anteil der Gitterenergie in eV,}$$

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Amp. sec} = \text{Elementarladung,}$$

$$d = \text{kleinster Abstand der Ionen im Kristall in Metern,}$$

$$\left(\epsilon_0 = \text{Influenzkonstante} = 8,86 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Amp. sec}}{\text{Volt Meter}} \right),$$

$$(1,75 = \text{Madelungscher Faktor.})$$

Für RbBr beispielsweise ist

$$d = 3,44 \cdot 10^{-10} \text{ m,}$$

$$E = 3,51 \text{ Volt (Br im normalen } 2P_{1/2}\text{-Zustand),}$$

$$J = 4,16 \text{ Volt.}$$

Energie des ersten Bandenmaximums

$$\text{gemessen } 6,43 \text{ eV; berechnet } 6,61 \text{ eV.}$$

Für RbH lauten die entsprechenden Zahlen

$$d = 3,02 \cdot 10^{-10} \text{ m, } E = 0,74 \text{ Volt, } J = 4,16 \text{ Volt.}$$

Energie des ersten Bandenmaximums

$$\text{gemessen } 4,61 \text{ eV; berechnet } 4,86 \text{ eV.}$$

Man deutet die Formel (1) am einfachsten durch die Annahme, daß das Licht ein Elektron vom Anion zum Kation verlagert und dies (für kurze Zeit) in ein neutrales Metallatom verwandelt. Dies Metallatom kann sich statt im Grundzustand im angeregten Zustand befinden. Dann ist J die Ionisierungsspannung eines angeregten Rb-Atomes. Diese beträgt nur 2,63 Volt. D. h. es sollte außer der ersten Bande eine zweite in $4,16 - 2,63 = 1,53 \text{ eV}$ Abstand vorhanden sein. — Man findet diese Bande in der Tat in Abb. 4 sowohl im Absorptionsspektrum des RbBr wie des RbH. (Bei RbBr bekommt man außerdem zwei weitere um je etwa 0,5 eV gegen ihre Nachbarn verschobene Banden. Sie ergeben sich mit der Elektronenaffinität $E = 3,95 \text{ Volt}$ des Bromatoms im metastabilen $2P_{1/2}$ -Zustand. Das H-Atom hat nur eine Elektronenaffinität und daher fehlen die „Doppelbanden“.)

Die Lebensdauer der neutralen Atome ist im allgemeinen nur sehr gering, bei der Rückbildung der Ionen wird die gespeicherte Energie als Wärme zerstreut. Daher kann man in reinen Kristallen

photochemische Reaktionsprodukte (Farbzentren) nur in sehr geringen Konzentrationen erhalten. Sie bilden sich nur in irgendwie gestörten Teilen des Gitters, die den langwelligen Ausläufer der ersten ultravioletten Absorptionsbande des Kristalles erzeugen.

Zusammenfassung

Die Arbeit verweist auf die Bedeutung der Mischkristalle für photochemische Beobachtungen in festen Körpern und gibt nach unveröffentlichten Beobachtungen einige neue Daten für Mischkristalle aus Alkalihydriden und -halogeniden.

Göttingen, Erstes physikalisches Institut der Universität,
März 1938.

(Eingegangen 16. März 1938)

Die harten Ultrastrahlschauer¹⁾
Von K. Schmeiser und W. Bothe

(Mit 12 Abbildungen)

Eigenschaften, Entstehung und Wirkung der harten Schauer werden eingehender nach der Koinzidenzmethode untersucht.

1. Einleitung

Bei Gelegenheit einer früheren Untersuchung über die Struktur der Ultrastrahlung haben Hilgert und Bothe²⁾ festgestellt, daß man mit vier trapezförmig angeordneten Zählrohren in Koinzidenzschaltung unter gewissen Bedingungen eine überraschend hohe Zahl von Koinzidenzen erhält. Diese ließen sich nicht als Wirkung von Ultrastrahlschauern der gewöhnlichen Art deuten, wie Absorptionsversuche zeigten. Es entstand die Vermutung, daß Schauer von besonders hohem Durchdringungsvermögen vorlagen. Durch die hier beschriebenen Versuche wird dies bestätigt und gezeigt, daß diese „harten Schauer“ sich auch in ihren sonstigen Eigenschaften wie auch bezüglich ihrer Entstehung in charakteristischer Weise von den gewöhnlichen „weichen Schauern“ unterscheiden.

2. Apparat

Die Gesamtanordnung war, abgesehen von den Abmessungen, bei allen Versuchen dieselbe (vgl. Abb. 3). Vier Zählrohre waren auf einem möglichst leichten Holzgestell trapezförmig angeordnet; deren koinzidierende Ausschläge wurden durch eine Röhrenschaltung nach dem Prinzip von Rossi ausgesiebt und gezählt. In gewissem Abstand über den Zählrohren war der „Sekundärstrahler“ angebracht, in welchem die Schauer ausgelöst werden sollten. Der Sekundärstrahler wurde von einem Gestell getragen, das so leicht gehalten war, wie es in Anbetracht der erheblichen Massen der Sekundärstrahler (bis 3000 kg) möglich war. Die Häufigkeit der durch die Schauer hervorgerufenen Koinzidenzen in Abhängigkeit von der Dicke des Sekundärstrahlers ergibt die sogenannte „Rossikurve“. Zwischen das obere und untere Zählrohrpaar konnten Bleischichten

1) K. Schmeiser (D 16).

2) R. Hilgert u. W. Bothe, Ztschr. f. Phys. 99. S. 353. 1936.

als „Absorber“ für die Schauerteilchen gebracht werden. Die Häufigkeit der Koinzidenzen in Abhängigkeit von der Absorberdicke ergibt die „Absorptionskurve“ der Schauers. Bei der Mehrzahl der Messungen wurden Zählrohre aus 0,5 mm starkem, 3 cm weitem Aluminiumrohr verwendet, mit einer wirksamen Länge von 27 cm (Einzelausschläge 200/min), außerdem auch solche aus 1,0 mm starkem, 5 cm weitem Messingrohr mit einer wirksamen Länge von 35 cm (Einzelausschläge 350/min).

Die Messung der Vierfachkoinzidenzen war sehr langwierig, deshalb wurden bei den Hauptversuchen nur Dreifachkoinzidenzen benutzt, indem die beiden oberen Zählrohre parallel geschaltet wurden, so daß sie als ein einziges Zählrohr von größerer Fläche wirkten. Um dabei die Zahl der zufälligen Koinzidenzen möglichst klein zu halten, wurde im wesentlichen der schon früher beschriebene Koinzidenzverstärker¹⁾ benutzt, dessen Auflöszeit auf $1,4 \cdot 10^{-5}$ sec herabgedrückt werden konnte. Die zufälligen Koinzidenzen brauchten dann nur bei Messungen mit den großen Zählrohren berücksichtigt zu werden. Die Messungen wurden teilweise in einem Institutzimmer ausgeführt, über dem nur eine Betondecke von 14 cm Dicke und ein dünnes Holzdach lag, teilweise aber auch im Freien unter einer großen Zeltbahn. Für einige Messungen diente auch der Institutsspeicher mit dünnem Holzdach und ein Kellerraum als Beobachtungsort.

3. Vorversuche

An die erwähnten Versuche von Bothe und Hilgert anknüpfend, wurde zunächst durch Dreifachkoinzidenzen, im übrigen aber unter

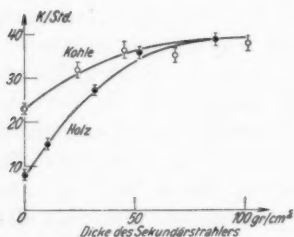


Abb. 1. Rosskurven
für Kohle und Holz

denselben geometrischen Bedingungen die Rosskurve für Kohle und Holz als Sekundärstrahler aufgenommen. Es erwies sich dabei als nötig, die Sekundärstrahler durch Zwischenräume so aufzulockern, daß sie stets dasselbe Volumen einnahmen. Die Ergebnisse zeigt Abb. 1. Man sieht, daß die Häufigkeit der Schauers bis zu einer Schichtdicke von rund 100 gr/cm^2 monoton ansteigt, d. h. aus so großer Tiefe gelangen die Schauers noch zum Austritt. Gleichzeitig konnte durch Bleiabsorber, die zwischen die oberen und unteren

1) W. Bothe u. H. Maier-Leibnitz, Ztschr. f. Phys. 107. S. 516. 1937.

Zählrohre gebracht wurden, das große Durchdringungsvermögen dieser Schauer auch direkt bestätigt werden. Die Existenz von „harten Schauern“ war damit sichergestellt¹⁾.

Es entsteht nun die Frage, warum gerade bei diesen Messungen die Schauer ein von dem bekannten abweichendes Verhalten zeigen. Unsere Versuchsanordnung unterscheidet sich von den bisher meist üblichen in zwei Punkten: 1. Unser Sekundärstrahler bestand aus einem sehr leichtatomigen Stoff; 2. durch die Art der Anordnung kamen bei Hilgert und Bothe wie bei uns nur Schauer kleiner Winkeldivergenz zur Wirkung. Es wurde zunächst untersucht, ob der zweite Punkt wesentlich ist. Damit der Abstand des Sekundärstrahlers möglichst gut definiert war, wurde eine möglichst dichte Substanz als Sekundärstrahler gewählt, nämlich Blei.

4. Abhängigkeit des Durchdringungsvermögens der Schauer vom Divergenzwinkel

Als Sekundärstrahler diente eine 1,5 cm starke Bleiplatte. Zwischen das obere und untere Zählrohrpaar konnte ein Bleiabsorber von konstanter Dicke gebracht werden. Zwischen den beiden unteren Zählrohren befand sich während der ganzen Meßreihe eine 1 cm starke Bleischicht als Schutz gegen Zusatzstrahlung aus dem Absorber²⁾ (vgl. Abb. 3). Für die Variation des Winkels gab es zwei Möglichkeiten: man konnte den Abstand a des Sekundärstrahlers von der Zählordnung verändern, oder auch die beiden unteren Zählrohre (Abstand b) auseinander rücken. Von beiden Möglichkeiten wurde Gebrauch gemacht. Im zweiten Falle wurde nur eines der beiden unteren Zählrohre nach der Seite verschoben. So wurde erreicht, daß fast nur Koinzidenzen zwischen nur zwei Teilchen zur Zählung gelangten. Auf vergleichbare geometrische Verhältnisse wurde besonders geachtet. Der Sekundärstrahler war stets so bemessen, daß der Raumwinkel, von der Zählordnung nach dem Sekundärstrahler gesehen, immer der gleiche war.

Für jede Winkeleinstellung wurde die Häufigkeit der Koinzidenzen ohne und mit Absorber bestimmt. Der Nulleffekt (ohne Sekundärstrahler) wurde mit und ohne Absorber gesondert gemessen und in Abzug gebracht.

Abb. 2 stellt das Ergebnis dar. Darin ist der Bruchteil der durch den Absorber gehenden Schauer bei verschiedenen Divergenzwinkeln ϑ aufgetragen. Diese Winkel sind gerechnet von der Mitte

1) Vgl. W. Bothe, Kernphysik (Zür. Vortr. 1936) S. 112.

2) O. Zeiller, Ztschr. f. Phys. 96. S. 121. 1935; H. Geiger u. O. Zeiller, Ztschr. f. Phys. 97. S. 306. 1935.

des Sekundärstrahlers zu den Mitten der unteren Zählrohre. Die beiden Kurven beziehen sich auf Absorber von 0,5 bzw. 1,0 cm Blei¹⁾.

Bei Winkeln $>$ etwa 10° zeigt sich die Absorption in der bekannten Größe [zum Vergleich ist für $\vartheta = 40^\circ$ je ein Meßpunkt von Rossi²⁾ mit eingetragen]. Für diesen Winkelbereich scheint die Absorbierbarkeit der zur Messung gelangenden Strahlen nur wenig

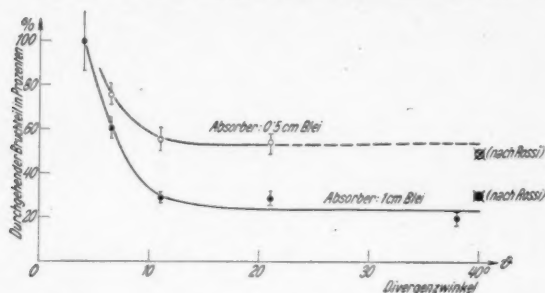


Abb. 2. Winkelabhängigkeit der Absorbierbarkeit von Schauern aus Blei

vom Winkel abzuhängen. Unerwartet ist dagegen die schnelle Abnahme der Absorption bei kleinen Winkeln, welche offenbar auf das Auftreten der harten Schauer zurückzuführen ist. Hiernach ist für die harten Schauerteilchen charakteristisch, daß sie nur in Winkeln $< 10^\circ$ *zueinander* verlaufen, während die gewöhnlichen Schauer *im Mittel* Winkel von etwa 20° *gegen die Achse* aufweisen³⁾. Die scharfe Abgrenzung der beiden Winkelbereiche deutet schon darauf hin, daß es sich um zwei verschiedene Arten von Schauern handelt.

5. Die Form der Rossikurve bei verschiedenen Divergenzwinkeln

Ackemann und Hummel⁴⁾ haben zuerst beobachtet, daß die Rossikurve für Blei nach Überschreiten des bekannten Maximums (bei 1,7 cm) aufs neue ansteigt und bei etwa 17 cm Blei ein zweites flaches Maximum durchläuft. Das erste Maximum ist zweifellos auf die Entstehung der gewöhnlichen „weichen“ Schauer zurückzuführen.

1) Die Kurve für 1 cm Blei wurde schon mitgeteilt (K. Schmeiser, *Naturwiss.* **25**, S. 173. 1937).

2) B. Rossi, *Ztschr. f. Phys.* **82**, S. 151. 1933.

3) H. Geiger u. O. Zeiller, *Ztschr. f. Phys.* **105**, S. 517. 1937; P. Auger u. P. Ehrenfest, *Journ. de phys.* **8**, S. 204. 1937.

4) M. Ackemann, *Naturwiss.* **22**, S. 169. 1934; J. N. Hummel, *ebenda* S. 170; A. Drigo, *Ric. Scient.* **5**, S. 88. 1934; H. Maaß, *Phys. Ztschr.* **35**, S. 858. 1934; *Ann. d. Phys.* [5] **27**, S. 507. 1936; J. Clay, A. van Gemert u. J. T. Wiersma, *Physica* **7**, S. 627. 1936.

Die
lei¹⁾
be-
von
die
enig

Für das zweite Maximum fehlte es bisher an einer sicheren Deutung, zumal seine Existenz noch nicht genügend gesichert schien¹⁾. Wir vermuteten, daß das zweite Maximum auf Rechnung der hier beobachteten harten Schauer zu setzen ist. Da nach Ziff. 4 diese Schauer nur unter gewissen extremen geometrischen Bedingungen deutlich in Erscheinung treten, wäre es verständlich, daß die früheren Beobachtungsergebnisse über das zweite Maximum so stark schwankten. Um diesen Punkt zu klären, wurde die Rossikurve für Blei bei verschiedenen Divergenzwinkeln aufgenommen.

Die Messungen wurden mit der gleichen Zählordnung (Abb. 3) in demselben oberen Institutszimmer ausgeführt wie die von Ziff. 4. Das Ergebnis bei drei verschiedenen Winkeln zeigt Abb. 4.

1) Vgl. H. Geiger, *Erg. d. exakt. Naturwiss.* 14. S. 42. 1935; A. Schwegler, *Ztschr. f. Phys.* 101. S. 93. 1936.

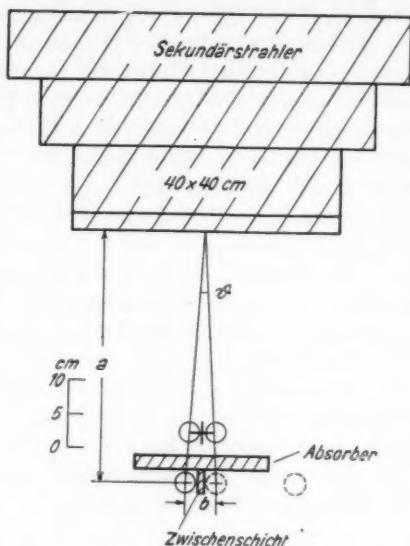


Abb. 3. Anordnung für Rossikurve und Absorptionskurve

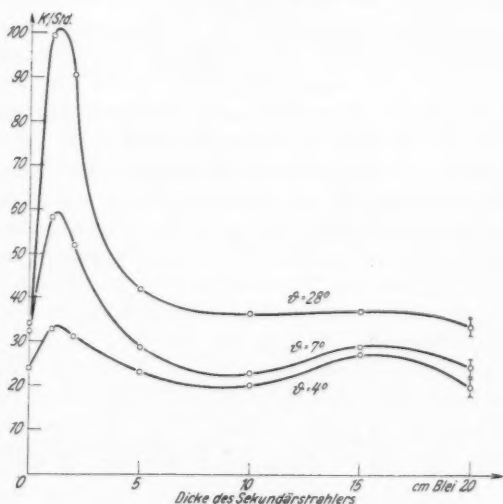


Abb. 4. Rossikurve für Blei bei verschiedenen Divergenzwinkeln

Die Winkeländerung wurde dabei aus Intensitätsgründen durch Variation des Abstandes a (Sekundärstrahler-Zählordnung) bewirkt. Das Ergebnis blieb wesentlich dasselbe, wenn statt dessen nur der Abstand b der beiden unteren Zählrohre voneinander geändert wurde, nur mußte dabei der etwas verwickelten Änderung des Nulleffekts Rechnung getragen werden (vgl. Ziff. 7 und 12). Es erwies sich auch als belanglos, ob der Sekundärstrahler nach oben zu verbreitert wurde (wie in Abb. 3), und ob der allmähliche Aufbau des Sekundärstrahlers von der untersten oder von der obersten Schicht aus geschah.

Das Ergebnis dieser Messungen entspricht der erwähnten Vermutung. Bei einem Winkel $\vartheta = 28^\circ$, wie er bei einer großen Zahl früherer Messungen vorlag, ist das zweite Maximum kaum erkennbar. Bei $\vartheta = 7^\circ$ ist das zweite Maximum schon sehr deutlich, und bei $\vartheta = 4^\circ$ ist es fast ebenso hoch wie das erste Maximum (die absoluten Ordinatenmaßstäbe der drei Kurven sind naturgemäß nicht vergleichbar). Hiernach kann man kaum daran zweifeln, daß in der Tat das zweite Maximum durch unsere harten Schauer kleiner Winkeldivergenz verursacht wird.

6. Die Absorptionskurven der Schauer

Die Absorptionsmessungen von Ziff. 4 geben nur einen kleinen Ausschnitt aus dem Gesamtbild. Es erschien wünschenswert, die vollständige Absorptionskurve der Schauerteilchen unter verschiedenen Bedingungen zu kennen. Einige Vorversuche zeigten, daß es ratsam war, dabei die Schutzschicht zwischen den beiden unteren Zählrohren von 1,0 auf 5,0 cm Blei zu verstärken, um mit Sicherheit zu verhindern, daß durch Sekundärstrahlen aus dem Absorber eine zu geringe Absorbierbarkeit vorgetäuscht wurde¹⁾. 5 cm Schutzschicht erwiesen sich als voll ausreichend, da mit 10 cm Schutzschicht dieselben Absorptionswerte gefunden wurden. Da die Häufigkeit der Koinzidenzen bei den nun notwendig gewordenen großen Abständen (bis 176 cm vom Sekundärstrahler) gering war, verwendeten wir für diesen und einen großen Teil der folgenden Versuche die größeren Zählrohre (Ziff. 2). Um den Anschluß an die bisherigen Messungen zu sichern, wurde zunächst die Rossikurve bei zwei verschiedenen Winkeln (4° und 11°) nochmals gemessen. Beobachtet wurde im Freien unter einem dünnen Zelt. Die Rossikurven²⁾ zeigten genau den Verlauf, der nach den Messungen von Ziff. 5 zu erwarten war.

1) O. Zeiller, a. a. O.

2) Diese Kurven, ebenso die Absorptionskurven Abb. 5 wurden schon veröffentlicht (K. Schmeiser u. W. Bothe, Naturwiss. 25. S. 669. 1937).

Hiernach ist insbesondere die 14 cm starke Betondecke, die sich bisher über der Apparatur befand, ohne wesentlichen Einfluß.

Nunmehr wurden bei den gleichen zwei Winkeln, wiederum im Freien die Absorptionskurven der Schauer aufgenommen, und zwar je bei zwei verschiedenen Dicken des Sekundärstrahlers: 1,5 und 16,5 cm, d. h. etwa im ersten und zweiten Maximum der Rossikurve. Die Ergebnisse zeigt Abb. 5. Alle Werte sind auf die Anfangsintensität 100 umgerechnet worden.

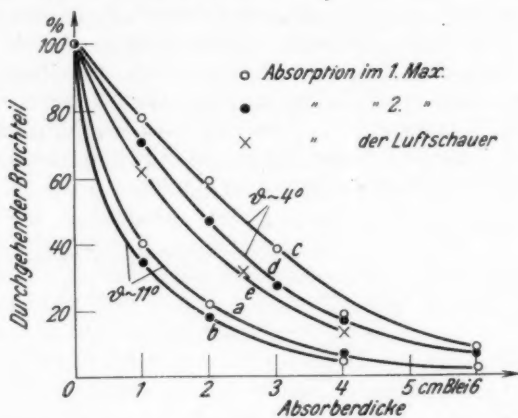


Abb. 5. Absorptionskurven der Bleischauer bei verschiedenen Strahlerdicken und Winkeln

Diese Messungen unterscheiden sich von denen der Ziff. 4 noch dadurch, daß nur die zufälligen Koinzidenzen abgezogen wurden, nicht der ohne Sekundärstrahler gemessene Nulleffekt. Auf diesen Punkt wird bei der ausführlichen Diskussion der Absorptionskurven (Ziff. 8) noch einzugehen sein, nachdem in folgender Ziffer die Natur dieses Nulleffekts geklärt worden ist.

7. Die Luftschauer

Alle im vorstehenden behandelten Rossikurven zeigen, daß auch ohne Sekundärstrahler (Abszisse 0) schon eine erhebliche Zahl von Koinzidenzen auftritt. Zunächst nahmen wir wie üblich an, daß dieser Nulleffekt auf Schauer aus den Zimmerwänden, dem Gestell usw. zurückzuführen sei. Deshalb wurde auch die ganze Apparatur ins Freie gebracht, wobei schließlich noch das Traggestell für den Sekundärstrahler entfernt wurde. Das Ergebnis (mit den kleinen Zählrohren) war:

im Zimmer, mit Traggestell	24,8	Koinz./Std.,
„ Freien, „	18,0	„ „
„ „ ohne „	12,8	„ „

Man sieht, daß trotz aller Vorsichtsmaßnahmen noch eine erhebliche Zahl von Schauern übrigbleibt. Diese Schauer kamen auch nicht aus dem Fußboden, denn ihre Häufigkeit war unabhängig vom Abstand der Zählrohranordnung über dem Fußboden. Auch die Schutzschicht zwischen den unteren Zählrohren erwies sich als unwesentlich. Daher muß man schließen, daß diese Schauer aus der Luft über den Zählrohren stammen. Einen direkten Beweis hierfür bildet die Tatsache, daß auch in freier Luft das Minimum der Rossischen Kurve vielfach ebenso hoch oder sogar etwas tiefer liegt als der Anfangspunkt¹⁾. Dies zeigt, daß der Nulleffekt durch von oben kommende Schauer verursacht wird, welche durch den Sekundärstrahler teilweise abgeschirmt werden.

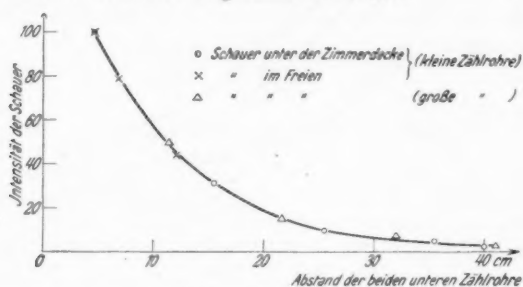


Abb. 6. Luftschauer

Abb. 6 zeigt, wie der Nulleffekt abnimmt, wenn man das eine der beiden unteren Zählrohre seitlich verschiebt.

Die Absorptionskurve der Luftschauer wurde ebenso wie die anderen Kurven der Abb. 5 gemessen und ist als Kurve *e* mit eingetragen. Diese liegt, wie man sieht, zwischen den anderen Kurven; vermutlich handelt es sich um ein Gemisch von weichen und harten Schauern.

8. Deutung der Absorptionskurven

Bei der Deutung der Kurven von Abb. 5 sind zunächst zwei allgemeine Punkte zu beachten.

a) Die Kurven stellen nicht die Absorption eines Schauer-teilchens dar. Da nämlich bei der gewählten Anordnung beide Teilchen, welche die Koinzidenz hervorrufen, den Absorber durch-

¹⁾ Z. B. K. Schmeiser u. W. Bothe, Naturw. 25. S. 669. 1937. Abb. 1.

setzen müssen, erscheint die Absorption um den Faktor 2 zu groß¹⁾. Dies konnte bestätigt werden durch einen Absorptionsversuch, bei welchem der Absorber nur eines der beiden unteren Zählrohre bedeckte; es war jeweils die doppelte Schichtdicke nötig, um dieselbe Absorption wie vorher zu erhalten.

b) Bei den Messungen mit Bleisekundärstrahler kam stets auch ein gewisser Bruchteil der Luftschauer mit zur Wirkung (Ziff. 7). Dieser Bruchteil ist experimentell nicht genau zu ermitteln (vgl. hierzu auch Ziff. 12). Wie man leicht einsieht, erscheinen jedenfalls dadurch die Absorptionskurven, welche über bzw. unter der Luftkurve liegen, zu weich bzw. zu hart, mit anderen Worten: *die Unterschiede zwischen den verschiedenen Absorptionskurven sind in Wirklichkeit noch größer.*

Zu den einzelnen Absorptionskurven ist folgendes zu sagen: Kurve *a* ist schon von verschiedenen Forschern beobachtet worden²⁾; sie zeigt im wesentlichen das bekannte geringe Durchdringungsvermögen der gewöhnlichen Schauer. Hiervon weichen stark ab die Kurven *c* und *d* für kleinen Divergenzwinkel. Diese Kurven zeigen aufs neue, daß man es bei kleinen Winkeln mit viel durchdringenderen Schauern zu tun hat.

Überraschend ist aber zunächst die starke Absorption, die im zweiten Maximum bei großem Winkel beobachtet wird (Kurve *b*). Es erscheint zunächst unverständlich, daß eine Schauerstrahlung, die erst in etwa 17 cm Blei ihre Sättigung erreicht, bereits von 1 cm Blei wieder um mehr als die Hälfte absorbiert werden soll. Dieses Paradoxon ist nicht ganz neu. Drigo³⁾ hat schon früher beobachtet, daß das zweite Maximum der Rossikurve vollständig zum Verschwinden gebracht werden kann, indem man das untere Zählrohr seiner Anordnung mit 1 cm Blei bedeckt. Geiger⁴⁾ hat auf die Schwierigkeit hingewiesen, die aus dieser Beobachtung erwächst. Wir haben das Ergebnis von Drigo bestätigen können, aber *nur für große wirksame Divergenzwinkel*. Bei einem Divergenzwinkel $\vartheta = 3,5^\circ$ erschien das zweite Maximum gleich deutlich mit und ohne 2 cm Blei über den unteren Zählrohren.

Dieser Sachverhalt läßt wohl nur eine Deutung zu: Die harten Schauer vermögen, auf direktem oder indirektem Wege, gewöhnliche weiche Schauer großer Divergenz auszulösen. Dieser Vorgang spielt

1) O. Zeiller, a. a. O.

2) B. Rossi, Ztschr. f. Phys. 82. S. 168. 1933; O. Zeiller, Ztschr. f. Phys. 96. S. 131. 1935.

3) A. Drigo, Ric. scient. 5. S. 89. 1934.

4) H. Geiger, Erg. d. exakt. Naturwiss. 14. S. 42. 1935.

sich schon im Sekundärstrahler selbst ab, jedoch kommen diese weichen Schauer nur aus der untersten Schicht zum Austritt und zur Messung (Abb. 7). So stellt sich bei Schichtdicken oberhalb ~ 2 cm Blei ein Gleichgewichtsverhältnis zwischen den austretenden

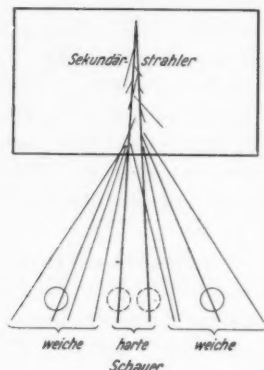


Abb. 7. Auslösung weicher durch harte Schauer (schematisch)

harten und weichen Schauern ein. Bei großem wirksamen Winkel der Anordnung können nun die harten Schauer wegen ihrer geringen Winkeldivergenz zwar nicht mehr direkt Koinzidenzen erzeugen, wohl aber auf dem Umwege über die tertiären weichen Schauer (Abb. 7). Diese letzteren müssen offenbar einerseits die Rossikurve der harten Schauer, also das zweite Maximum zeigen, andererseits aber auch das geringe Durchdringungsvermögen der weichen Schauer. Absorbiert man daher bei großem Winkel die tertiären weichen Schauer weg, so muß auch das zweite Maximum verschwinden. Damit ist der Widerspruch beseitigt.

Auger und Ehrenfest¹⁾ veröffentlichten kürzlich einige schöne Nebelkammeraufnahmen, welche uns die Existenz der Schauer kleiner Divergenz unmittelbar zu bestätigen scheinen. Auf diesen Aufnahmen sieht man Schauer, welche die Besonderheit haben, daß im Innern der gewöhnlichen, stark divergenten Garbe ein dichter „Kern“ von Teilchen geringer Winkeldivergenz sitzt. Dieser Kern soll aus Teilchen größerer Energie bestehen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Kerne mit unseren harten Schauern identisch sind²⁾. Besonders interessant ist nun, daß ein solcher Kern beim Durchgang durch Materie bevorzugt Anlaß gibt zur Entstehung neuer, weicher Schauer großer Divergenz (z. B. Abb. 11 bei Auger und Ehrenfest), das ist gerade der oben angenommene Vorgang. Schließlich ist noch auffällig, daß der divergente Schauer, welcher den Kern einhüllt, sehr verschieden dicht sein kann gegenüber der Teilchendichte im Kern selbst; in Abb. 2 und 6 von Auger und Ehrenfest sind z. B. nur sehr wenige oder gar keine stark divergenten Teilchen außerhalb des dichten Kernes zu sehen. Wir möchten daraus schließen, daß der divergente Schauer, welcher einen

1) P. Auger u. P. Ehrenfest, Journ. de phys. 8. S. 204. 1937.

2) Herr P. Auger wies uns freundlichst auf diese Möglichkeit hin.

Kern begleitet, ursprünglich nicht zu diesem gehört, sondern immer erst durch den Kern ausgelöst worden ist, z. B. nach dem Schema der Abb. 7. Daneben gibt es aber auch häufig weiche Schauer ohne Kern. Im ersten Falle sind die weichen Schauer dem zweiten Maximum, im zweiten Falle dem ersten Maximum der Rossikurve zuzuordnen.

9. Materialabhängigkeit der Rossikurve

Von mehreren Autoren wurde festgestellt, daß für verschiedenartige Sekundärstrahler von gleicher Flächendichte die Schauerintensität stark mit der Ordnungszahl Z ansteigt¹⁾. Bei gleicher Zahl der Atome je Flächeneinheit ist die Schauerintensität ungefähr proportional Z^2 . Diese Messungen beziehen sich aber alle nur auf den ersten Teil der Rossikurve. Durch unsere bisherigen Betrachtungen drängt sich nun die Frage nach dem Verhalten der Intensität im zweiten Maximum auf. Deshalb haben wir die vollständige Rossikurve für Eisen aufgenommen. Die Versuchsbedingungen entsprachen denjenigen der Bleikurve in Abb. 4 ($\theta = 7^\circ$).

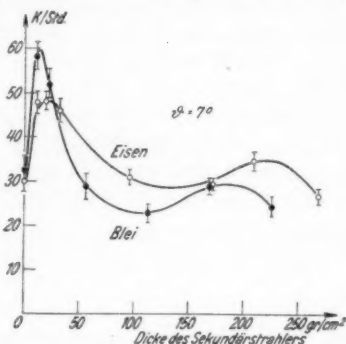


Abb. 8. Materialabhängigkeit der Rossikurve

Das Ergebnis zeigt Abb. 8. Zum Vergleich ist auch die entsprechende Bleikurve eingezeichnet. Die erwartete Abnahme des ersten Maximums bei der Eisenkurve ist recht deutlich. Dagegen ist das zweite Maximum bei Eisen sogar eher etwas höher als bei Blei²⁾.

Hiernach wird die Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Sekundärstrahlers für die harten Schauer ungefähr durch Z statt Z^2 wiedergegeben. Die in Ziff. 3 erwähnten Vorversuche mit ganz leichtatomigen Sekundärstrahlern (Kohle, Holz) fügen sich diesem Ergebnis ein, soweit bei der notwendig sehr unvollkommenen Geometrie quantitative Schlüsse erlaubt sind.

1) E. Fünfer, Ztschr. f. Phys. 83. S. 92. 1933; J. H. Sawyer, Phys. Rev. 44. S. 241. 1933; G. Alocco u. A. Drigo, Ric. Scient. 5, S. 112. 1934; Hu Chien Shan, Proc. Roy. Soc. London (A) 158. S. 581. 1937.

2) Die Existenz des zweiten Maximums bei Eisen hat schon J. Clay festgestellt (a. a. O.).

10. Die schauerauslösende Primärstrahlung

Die nächste Frage betraf die Entstehung der harten Schauer. Es besteht heute wohl Einigkeit darüber, daß die gewöhnlichen (weichen) Schauer durch die sogenannte weiche Komponente der primären Ultrastrahlung ausgelöst werden. Um diese Frage auch für die harten Schauer zu klären, haben wir einen Versuch unter-

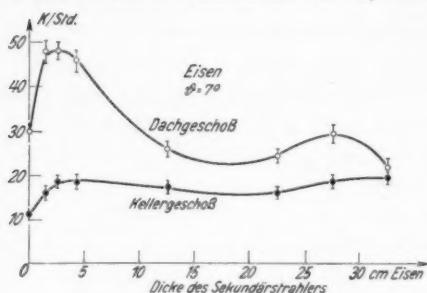


Abb. 9. Rossikurve für Eisen
ohne und mit Vorfilterung

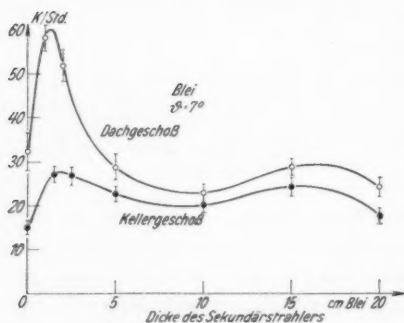


Abb. 10. Rossikurve für Blei
ohne und mit Vorfilterung

sten Decke entfernt aufgestellt, damit eine möglichst geringe Zahl von Schauern aus der Decke zur Zählung gelangte.

Abb. 9 zeigt das Ergebnis. Die unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, aber ohne Vorfilterung gemessene Eisenkurve ist zum Vergleich mit eingetragen. Das entsprechende Ergebnis für Blei als Sekundärstrahlung zeigt Abb. 10¹⁾.

1) Die einzelnen Kurven von Abb. 9 und 10 wurden zum Teil in größerem Zeitabstand voneinander gemessen, so daß kleine Verschiedenheiten der Ordinatenmaßstäbe nicht ausgeschlossen sind.

nommen, bei dem die erzeugende Primärstrahlung vorgefiltert wurde. Die Versuchsanordnung entsprach der oben erwähnten für die Eisenkurve, nur wurde die Messung jetzt nicht in dem Zimmer unter dem Institutsdach ausgeführt, sondern im Kellergeschöß des Instituts. Zur Verstärkung des durch die Zwischendecken gegebenen Vorfilters wurde auf die unterste Decke noch eine 5 cm starke Bleischicht gelegt. Zusammen hatte das Vorfilter so eine Dicke von rund 270 g/cm². Damit sollte die weiche Primärkomponente bis auf etwa 26%, die harte dagegen nur auf etwa 82% geschwächt sein. Die Apparatur wurde möglichst weit von der unter-

Diese Versuche zeigen eindeutig, daß durch die Vorfilterung der Primärstrahlung das zweite Maximum nur mäßig, das erste dagegen viel stärker zurückgedrängt wird. Dies bedeutet, daß die weichen Schauer durch die weiche Komponente, die harten dagegen (direkt oder indirekt) durch die harte Komponente der Primärstrahlung ausgelöst werden.

Dieses Ergebnis ist in bester Übereinstimmung mit früheren Messungen, die schon die Abflachung des ersten Maximums der Rossikurve bei Vorfilterung der Primärstrahlung zeigten¹⁾. Ferner beobachteten Rossi und Alocco²⁾, daß bei Vorfilterung der Primärstrahlen die Materialabhängigkeit der Schauerintensität schwächer wird und sich der Massenproportionalität annähert; diese Messungen bezogen sich auf Sekundärstrahler von nur 10 g/cm^2 , was weniger als dem ersten Maximum entspricht. Nach unseren Messungen ist dies so zu verstehen, daß die harten Z-Schauer nicht ausschließlich in der Nähe des zweiten Maximums auftreten, sondern schon bei kleinen Schichtdicken in gewissem Maße mitbeteiligt sind, und zwar um so mehr, je mehr die weichen Z²-Schauer durch die Vorfilterung zurückgedrängt werden (vgl. hierzu auch Ziff. 12). Aus den erwähnten Versuchen konnte Rossi schon schließen, daß das Schauerphänomen sowohl seiner Natur als auch seiner Entstehung nach komplexer Art ist³⁾.

11. Zahl der koinzidierenden Schauerteilchen

Gegen unsere Deutung des großen Durchdringungsvermögens der Schauer bei kleinen Winkeln könnte noch ein Einwand erhoben werden. Wenn die Strahlendichte etwa in der Achse eines gewöhnlichen Schauers sehr groß ist, so daß bei jeder Koinzidenz eine große Zahl von Teilchen wirksam ist, so kann dadurch offenbar ein zu großes Durchdringungsvermögen vorgetäuscht werden, denn die Wahrscheinlichkeit w_n , daß von n auf ein Zählrohr gerichteten Teilchen mindestens eines den Absorber durchdringt, wächst mit n . Dieser Einwand konnte auf zweierlei Weise experimentell widerlegt werden.

1) B. Rossi u. S. De Benedetti, Ric. Scient. 5. S. 379. 1934; A. Drigo, ebenda 6. S. 529. 1935.

2) B. Rossi u. G. Alocco, Rendic. Accad. dei Linc. 21. S. 167. 1935.

3) B. Rossi, Actualités scient. et industr. No. 248, Paris 1935. — Auch J. N. Hummel (Naturwiss. 22. S. 170. 1934) hat schon vermutet, daß die beiden Maxima der Rossikurve zu verschiedenen Komponenten der Primärstrahlung gehören.

Bezeichnet α den Absorptionskoeffizienten für einzelne Teilchen, x die Schichtdicke des Absorbers, so ist

$$w_n = 1 - (1 - e^{-\alpha x})^n.$$

Berücksichtigt man, daß n statistisch um einen Mittelwert m schwankt, so wird daraus

$$w \sim \sum_{n=1}^{\infty} w_n \frac{m^n}{n!} e^{-m} = 1 - e^{-m} e^{-\alpha x}.$$

Der Proportionalitätsfaktor ergibt sich aus der Bedingung $w = 1$ für $x = 0$:

$$w = \frac{1 - e^{-m} e^{-\alpha x}}{1 - e^{-m}}.$$

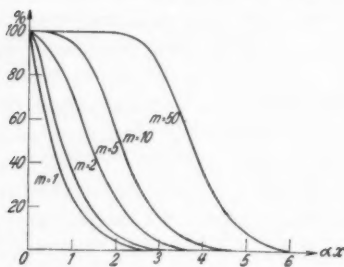


Abb. 11. Theoretische Absorptionskurven bei verschiedener Strahlendichte

Die Wahrscheinlichkeit einer Zweifachkoinzidenz ist dann w^2 ; diese theoretische Absorptionskurve ist für einige Werte m in Abb. 11 dargestellt. Durch Vergleich mit den gemessenen Absorptionskurven (Abb. 5) erkennt man sofort, daß m nicht viel von 1 verschieden sein kann.

Ein anderer Versuch bestand darin, daß jedes der beiden unteren Zählrohre ersetzt wurde durch zwei vom halben Durchmesser und derselben Länge, während das obere Zählrohrpaar blieb. Es wurden mit den zwei weiten Zählrohren die Dreifachkoinzidenzen, mit den vier engen die Fünffachkoinzidenzen gezählt, beide Male ohne Absorber. Das Verhältnis 5:3-fach-Koinzidenzen ergab sich zu $r=0,05$ nach einer kleinen Korrektur für die Anspruchswahrscheinlichkeit der Zählrohre, die nicht ganz 1 war. Theoretisch berechnet man leicht nach der Poissonschen Formel

$$r = \left(\frac{1 - e^{-\frac{m}{2}}}{1 + e^{-\frac{m}{2}}} \right)^2.$$

Hieraus folgt $m = 0,9$.

Es sind also stets nur wenige harte Schauerteilchen, welche eine Koinzidenz hervorrufen, und der obige Einwand ist hinfällig.

12. Schlußbemerkungen

Die vorstehend beschriebenen Messungen zeigen, daß es sich bei der sekundären Teilchenstrahlung der Ultrastrahlung um eine recht zusammengesetzte Erscheinung handelt. Man hat es im allgemeinen mit mindestens drei verschiedenen Vorgängen zu tun: weichen und harten Schauern aus dem Sekundärstrahler und Schauern aus der Atmosphäre. Diese Vorgänge sind auf experimentellem Wege nur unvollkommen zu trennen, dadurch ist die quantitative Deutung solcher Messungen sehr erschwert. Als Beispiel soll die vollständige Analyse einer typischen Rossikurve angedeutet werden (Abb. 4, $\vartheta = 7^\circ$)¹⁾.

Zunächst kann man an Hand der Versuchsgeometrie abschätzen, welcher Bruchteil der ohne den Sekundärstrahler wirksamen Luft- oder Deckenstrahlen an dem Sekundärstrahler vorbeiläuft. In dem

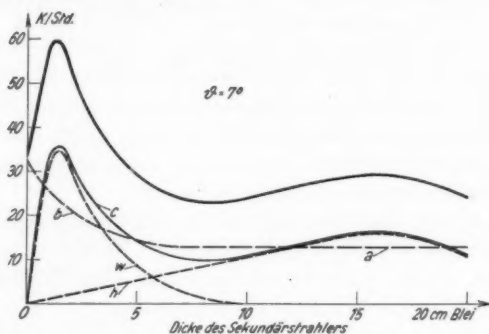


Abb. 12. Analyse einer Rossikurve (schematisch)

betrachteten Falle waren dies schätzungsweise 40%. Diesen Bruchteil haben wir von der Anfangsordinate der Kurve zu nehmen und für alle Schichtdicken abzuziehen (*a*, Abb. 12). Der verbleibende Bruchteil der Anfangsordinate stellt äußere Schauer dar, welche durch den Sekundärstrahler hindurchgehen müssen und dabei etwa nach Maßgabe der Absorptionskurve Abb. 5e geschwächt werden (*b*, Abb. 12). Nach Abzug von *a* und *b* erhält man die vom Nulleffekt befreite Rossikurve *c*, welche nun in zwei Anstiegskurven des einfachen Typs zerlegt werden kann, entsprechend den weichen (*w*) und den harten Schauern (*h*), letztere einschließlich der tertiären weichen Schauer (Ziff. 8). Man erkennt aus dieser Zerlegung, daß schon in der Gegend

1) Hierbei sind etwaige Zwischenstrahlungen oder Kaskadenvorgänge nicht berücksichtigt; solche würden das Schema noch verwickelter machen.

des ersten Maximums ein erheblicher Anteil an harten Schauern mitgemessen werden kann, um so mehr, je kleiner der Divergenzwinkel, je leichtatomiger der Sekundärstrahler und je stärker die Vorfilterung der Primärstrahlung ist. Dies zeigen in der Tat auch die Absorptionskurven Abb. 5a und c.

Auf die quantitative Durchführung solcher Analysen an den einzelnen Messungen muß, wie gesagt, verzichtet werden. Jedoch bleiben die hier aus den Messungen gezogenen Schlüsse davon unberührt, wie man sich von Fall zu Fall überzeugt.

Während der Entstehungsmechanismus der weichen Schauer heute im wesentlichen geklärt sein dürfte¹⁾, können über die harten Schauer nur Vermutungen ausgesprochen werden. Nicht nur die erzeugende harte Primärkomponente, sondern auch die harten Schauer selbst haben ein so hohes Durchdringungsvermögen, daß sie schwer als Elektronenstrahlen gedeutet werden können. Vielleicht hat man es mit Teilchen der neuerdings von mehreren Seiten behaupteten Art zu tun, deren Masse zwischen denen des Protons und des Elektrons liegen soll²⁾. Man könnte auch bei den harten Schauern an einen Zusammenhang mit den von Heisenberg³⁾ vorausgesagten „Explosionsschauern“ denken, obwohl diese nicht die charakteristische geringe Winkeldivergenz zu haben scheinen⁴⁾.

Da sowohl die harte wie die weiche Primärkomponente im Endeffekt zu denselben weichen Schauern führt (Ziff. 8)⁵⁾, eröffnet sich von hier aus vielleicht ein neuer Zugang zu dem Problem des Zusammenhangs der beiden Primärkomponenten.

13. Zusammenfassung

1. Durch Koinzidenzversuche (Ziff. 2) wird die besondere Art von Ultrastrahlungsschauern untersucht, welche sich in folgenden Punkten von den gewöhnlichen Schauern unterscheiden:

a) Sie besitzen ein mehrmals größeres Durchdringungsvermögen (Ziff. 3, 4, 6, 8, 11).

1) H. J. Bhabha u. W. Heitler, Proc. Roy. Soc. London (A) **159**. S. 432. 1937; J. C. Carlson u. J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **51**. S. 220. 1937.

2) S. H. Neddermeyer u. C. D. Anderson, Phys. Rev. **51**. S. 884. 1937; J. C. Street u. E. C. Stevenson, Phys. Rev. **51**. S. 1005. 1937; **52**. S. 1003. 1937.

3) W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. **101**. S. 533. 1936.

4) M. Blau u. H. Wambacher, Nature **140**. S. 585. 1937.

5) Schon die interessanten Versuche von A. Schwegler (Ztschr. f. Phys. **96**. S. 70ff. 1935) lassen sich dahin deuten, daß die harte Primärkomponente sich letzten Endes in die gleichen weichen Schauer umwandelt, wie man sie der weichen Primärkomponente zuordnet.

b) Sie streuen über erheblich kleinere Winkel (Ziff. 4, 5, 6).

c) Die Abhängigkeit der Schauerintensität vom Material des Sekundärstrahlers ist schwächer; sie geht angenähert mit Z (statt Z^2) pro Atom (Ziff. 9).

d) Die harten Schauer werden durch die harte Komponente der primären Ultrastrahlung erzeugt, die weichen Schauer durch die weiche Komponente (Ziff. 10).

2. Die harten Schauer wandeln sich in Materie in die gewöhnlichen weichen Schauer um (Ziff. 8).

3. Auch in der freien Atmosphäre treten harte Schauer auf, die auf Koinzidenzmessungen einen bisher nicht beachteten Einfluß ausüben (Ziff. 7, 12).

Heidelberg, Institut für Physik am Kaiser Wilhelm-Institut für med. Forschung, Dezember 1937.

(Eingegangen 17. Dezember 1937)

**Zur Theorie der Elektronenbeugung
bei Berücksichtigung von mehr als 2 Strahlen
und zur Erklärung der Kikuchi-Enveloppen. I**

Von Ernst Lamla

Zugrunde gelegt wird die dynamische Theorie in der Form, die ihr v. Laue gegeben hat. Der Kristall ist ein Raum mit räumlich periodischem inneren Potential. Es wird allgemein untersucht, unter welchen Umständen und in welcher Weise das System der unendlich vielen homogenen linearen Gleichungen reduziert werden darf. Zur Lösung des allgemeinen Falles wird eine Reihenentwicklung angesetzt. Das Verfahren wird benutzt, um zu zeigen, daß die Entstehung der Kikuchi-Enveloppen durch inkohärente Streuung von Elektronen an den Atomen der Oberflächenschicht erklärt werden kann.

Einleitung

Bestrahlt man einen Kristall mit Elektronen größerer Geschwindigkeit, so treten die primären Interferenzbilder gegenüber den zuerst von S. Kikuchi beobachteten Linieninterferenzen zurück. Diese sind sowohl bei der Durchstrahlung des Kristalls als auch bei der Reflexion zu erhalten. Jede Linie ist der Schnitt der Aufnahmeplatte mit einem Kegelmantel, dessen Achse die Normale einer Netzebene und dessen halber Öffnungswinkel der zugehörige Bragg'sche Interferenzwinkel ist. Da die Wellenlänge, die den schnelleren Elektronen zuzuordnen ist, ziemlich klein gegen den Netzebenenabstand ist, haben die Kegel (anders als bei den Versuchen mit Röntgenstrahlen) eine große Öffnung, so daß die Kikuchilinen nahezu gerade Linien sind. M. v. Laue¹⁾ hat gezeigt, daß man die Erscheinung auf Grund der dynamischen Theorie gut verstehen kann: der einfallende Elektronenstrahl erfährt sowohl elastische wie auch unelastische Streuung. Eine unelastische Streuung an einem Atom bedeutet, daß von diesem eine Elektronenwelle ausgeht, die keine Phasenbeziehung mehr zur einfallenden Welle hat. Aus dieser Voraussetzung und auf Grund des Reziprozitätssatzes, der, wie v. Laue bewiesen hat, nicht nur für die Optik, sondern auch für die Elektronenstrahlung gilt, kann man die Kikuchilinen, und zwar auch das Auftreten von dunklen und hellen Linien, gut verstehen.

1) M. v. Laue, Ann. d. Phys. [5] 23. S. 705. 1935; 28. S. 528. 1937.

Neben den Kikuchilinen hat zuerst Shinohara noch andre Kegel verstärkter Intensität gefunden, die sich als Enveloppen einer Schar von Kikuchikegeln beschreiben lassen. M. v. Laue¹⁾ hat gefunden, daß man diese Enveloppen auffassen kann als Ort derjenigen Einfallsrichtungen, für welche die zugehörige Beugungsrichtung parallel zur Kristalloberfläche verläuft, und er hat daraus geschlossen, daß es sich bei den Enveloppen um einen Effekt der Oberflächenschicht des Kristalls handelt. Im folgenden wird diese Frage vom Standpunkt der dynamischen Theorie untersucht.

Die dynamische Theorie legen wir in der Form zugrunde, die ihr v. Laue²⁾ für Röntgeninterferenzen gegeben hat. Elektroneninterferenzen sind von diesem Standpunkt zuerst durch H. Bethe³⁾ behandelt worden. Der Kristall selbst wird dabei durch ein idealisiertes Gebilde ersetzt, nämlich durch einen Raum mit einem inneren Potential, das periodisch ist mit der Periode des Kristallgitters selbst. Die Materiewelle im Kristall ist eine Übereinanderlagerung von unendlich vielen ebenen Wellen. Der Ansatz führt auf ein System von dreifach unendlich vielen homogenen linearen Gleichungen. v. Laue sowohl als auch H. Bethe reduzieren dieses unendliche System auf ein System von 2 Gleichungen. Und in der Tat läßt sich die Erklärung der wesentlichen Erscheinungen bei der einfachen Interferenzreflexion (und daraus auch die Erklärung der Kikuchikegel) schon damit gewinnen. Physikalisch bedeutet das, daß im Kristall nur 2 Strahlen bedeutender Intensität auftreten, während alle übrigen dagegen verschwindend klein sind, oder daß an der Entstehung der Erscheinung wesentlich nur eine Netzebene beteiligt ist. Damit kommt man bei der Behandlung der Enveloppen nicht aus. Hier wirken naturgemäß mindestens alle die Netzebenen mit, die den zur Enveloppe gehörigen Kikuchikegeln zugeordnet sind.

Wir gehen daher im folgenden von den Gleichungen und Grenzbedingungen für das unendliche Strahlensystem aus und untersuchen zuerst die Bedingungen, unter denen es reduziert werden darf. Dabei ergeben sich Besonderheiten, wenn mehrere Netzebenen auftreten, deren Schnittgeraden mit der Kristallgrenzfläche einander parallel sind (und das ist gerade bei den Enveloppen der Fall). Es dürfen dann, wie sich zeigt, nicht nur einige, sondern es müssen grundsätzlich sämtliche Netzebenen der genannten Art berücksichtigt werden, da die Aufgabe sonst nicht mehr eindeutig bestimmt ist.

1) M. v. Laue, *Phys. Ztschr.* **37**, S. 544. 1936.

2) M. v. Laue, *Ergeb. d. exakt. Naturw.* **10**, S. 156. 1931.

3) H. Bethe, *Ann. d. Phys.* [4] **87**, S. 55. 1928.

Als Grenze zwischen Kristall und Vakuum nehmen wir eine Ebene an; andre Möglichkeiten werden kurz diskutiert.

Für die grundlegende Ermittlung des möglichen Wellenfeldes im Kristall erhält man, sobald man mehr als 2 Strahlen zuläßt, Gleichungen höheren Grades, die sich nicht mehr allgemein lösen lassen. Es wird daher versucht, eine Näherungslösung durch Reihenentwicklung zu finden. Freilich ist die Konvergenz dieser Reihen für Elektronenstrahlung in Kristallen, besonders solchen mit höherem innerem Potential, nur mäßig gut (anders wäre es z. B. für Röntgenstrahlen); immerhin dürfte der eingeschlagene Weg auch in komplizierteren Fällen eine brauchbare Näherung liefern. Bemerkenswert ist, daß die Fälle, die zu der gewöhnlichen Interferenzreflexion (und damit auch zu den Kikuchikegeln), ferner die zu den Enveloppen führen [und auch zu Erscheinungen, die den Umweganregungen von Renninger¹⁾ analog sind], auf Grund des allgemeinen Ansatzes von vornherein automatisch als besondere Fälle sich darbieten.

Die weitere Behandlung zeigt im Anschluß an die Lauesche Erklärung der Kikuchikegel, daß die Enveloppen durch inkohärente Streuung von Elektronen an den Oberflächenatomen erklärt werden können, und bestätigt damit den Schluß v. Laues. Es ergibt sich auch, daß die Kikuchilinen kurz vor ihrem Einmünden in die Enveloppen erlöschen, und daß die Enveloppen ihrerseits an diesen Einmündungsstellen in der Regel stärker sind als in ihrem sonstigen Verlauf.

Die Grundgleichungen

Der Elektronenstrahl wird als monochromatische ebene Materiewelle aufgefaßt. Wir schreiben die für ihn gültige Schrödingergleichung, unter Weglassung des Zeitfaktors, in der Form

$$(1) \quad \Delta \psi + \frac{8\pi^2 m e}{h^2} (E + V) \psi = 0.$$

Im Vakuum ist $V = 0$, und (1) hat die Lösung

$$(2) \quad \psi = e^{-j(\mathfrak{R}^{(a)}r)}; \quad j = 2\pi i.$$

Dabei ist $\mathfrak{R}^{(a)}$ ein im übrigen beliebiger Vektor mit dem Betrag

$$(3) \quad |\mathfrak{R}^{(a)}| = \frac{1}{\lambda} = \sqrt{\frac{2m e E}{h^2}}.$$

Unter λ wird hier und im folgenden stets die Wellenlänge im Vakuum verstanden. Die Ausbreitungsvektoren der Wellen werden stets mit dem Buchstaben \mathfrak{R} bezeichnet. Für Wellen im Vakuum (Außenraum)

1) M. Renninger, Ztschr. f. Phys. 106. S. 141. 1937.

erhält dieser den oberen Index a . Verschiedene Ausbreitungsvektoren werden durch untere Indizes unterschieden.

Es seien a_1, a_2, a_3 primitive Translationen des Kristallgitters; sie seien so gewählt, daß a_1 und a_2 in die Grenzebene des Kristalls gegen das Vakuum fallen. b_1, b_2, b_3 seien die Grundvektoren des zugehörigen reziproken Gitters. Wie schon in der Einleitung gesagt, nehmen wir entsprechend dem Vorgang von v. Laue¹⁾ und H. Bethe²⁾ an, daß das innere Potential V des Kristalls die Gitterperiodizität besitzt und daher als dreifache Fourierreihe dargestellt werden kann:

$$(4) \quad \frac{8\pi^2 m e}{\hbar^2} V = \sum_g v_g e^{-j(b_g r)}.$$

g vertritt stets das Zahlentripel g_1, g_2, g_3 , und es ist

$$(4a) \quad b_g = g_1 b_1 + g_2 b_2 + g_3 b_3.$$

Solange V reell ist, solange also keine Absorption im Kristall berücksichtigt wird, gilt

$$(4b) \quad v_{-g} = v_g^*$$

(v_g^* bedeutet den zu v_g konjugiert komplexen Wert.)

Endlich muß

$$(4c) \quad \sum_g |v_g| \text{ konvergent}$$

sein.

Für die Wellenfunktion im Kristall machen wir den üblichen Ansatz:

$$(5) \quad \psi = \sum_g \psi_g e^{-j(\mathfrak{R}_g r)},$$

wobei

$$(5a) \quad \mathfrak{R}_g = \mathfrak{R}_0 + b_g$$

ist. Die Einführung dieses Ansatzes in (1) liefert, bei Beachtung von (3)

$$(6) \quad \begin{cases} \sum_h \left\{ (\mathfrak{R}_g^2 \lambda^2 - 1) \delta_{gh} - \frac{\lambda^2}{4\pi^2} v_{g-h} \right\} \psi_h = 0. \\ \delta_{gh} = \begin{cases} 1 & \text{für } g = h, \text{ also } g_1 = h_1 \text{ usw.} \\ 0 & \text{,, } g \neq h. \end{cases} \end{cases}$$

Wir erhalten also, da (6) für alle Werte g aufzustellen ist, ein System von unendlich vielen homogenen linearen Gleichungen mit

1) M. v. Laue, *Ergeb. d. exakt. Naturw.* 10. S. 156. 1931.

2) H. Bethe, *a. a. O.*

unendlich vielen Unbekannten ψ_g . Bedingung für die Auflösbarkeit des Systems ist das Verschwinden der Determinante

$$(7) \quad \text{Det.} \left| (\mathfrak{R}_g^2 \lambda^2 - 1) \delta_{gh} - \frac{\lambda^2}{4\pi^2} v_{g-h} \right| = 0.$$

Wegen der Kleinheit der Größen v_g ist $|\mathfrak{R}_g|$ nahezu $1/\lambda$. v. Laue setzt daher

$$|\mathfrak{R}_g| = \frac{1 + \varepsilon_g}{\lambda}; \quad \mathfrak{R}_g^2 \lambda^2 - 1 = 2\varepsilon_g.$$

Wird nun die Richtung von \mathfrak{R}_0 vorgegeben, so lassen sich hierdurch und durch die b_g die Größen ε_g als Funktion von ε_0 ausdrücken; aus (7) ergibt sich dann die Unbekannte ε_0 und damit der absolute Betrag des Vektors \mathfrak{R}_0 .

Wir wollen diesen Ansatz ein wenig umformen, und zwar im Hinblick auf die später zu benutzenden Grenzbedingungen. Wir führen ein rechtwinkliges kartesisches Koordinatensystem ein, und zwar derart, daß die Grenzen des Kristalls durch die Ebenen $z = 0$ und $z = D$ gegeben sind. (Die Kristalldicke D kann endlich oder unendlich sein.) Die positive Z-Achse weise in den Kristall hinein. Wir rechnen nun aus (7) nicht aus, welchen absoluten Betrag ein möglicher Wellenvektor \mathfrak{R}_0 bei vorgegebener Richtung hat, sondern stellen die Frage so: „Wenn von einem möglichen Wellenvektor \mathfrak{R}_0 die X- und die Y-Komponente vorgegeben sind, welchen Wert hat dann die Z-Komponente?“ An der Grenze werden die tangentiellen Komponenten des Ausbreitungsvektors im Kristall und im Vakuum einander gleich; mit Rücksicht hierauf bezeichnen wir die X- und Y-Komponente von \mathfrak{R}_0 mit α_0/λ und β_0/λ , wobei λ die Wellenlänge im Vakuum bedeutet. Die Z-Komponente von \mathfrak{R}_0 sei α_0/λ .

Um die entsprechenden Komponenten von \mathfrak{R}_g bequem schreiben zu können, führen wir noch als Abkürzungen für die dimensionslosen Produkte aus der Vakuumwellenlänge λ und den kartesischen Komponenten des durch (4a) definierten Vektors b_g ein:

$$(8) \quad \begin{cases} \varrho_g = \lambda b_g^{(x)} = \lambda (g_1 b_1^{(x)} + g_2 b_2^{(x)}) \\ \sigma_g = \lambda b_g^{(y)} = \lambda (g_1 b_1^{(y)} + g_2 b_2^{(y)}) \\ \tau_g = \lambda b_g^{(z)} = \lambda (g_1 b_1^{(z)} + g_2 b_2^{(z)} + g_3 b_3^{(z)}). \end{cases}$$

Dabei ist von der Voraussetzung Gebrauch gemacht, daß die Vektoren a_1 und a_2 parallel zur Grenzebene sind, daß also b_3 in die Z-Richtung fällt, d. h., daß $b_3^{(x)} = b_3^{(y)} = 0$ ist. Daher tritt die Laufzahl g_3 nur in τ_g , nicht aber in ϱ_g und σ_g auf. Ferner wollen wir noch schreiben

$$(9) \quad \lambda b_3^{(z)} = c.$$

Aus (5a) folgt dann für die Komponenten des Vektors \mathfrak{R}_g :

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{R}_g = \left(\frac{\alpha_g}{\lambda}, \frac{\beta_g}{\lambda}, \frac{\kappa_g}{\lambda} \right), \\ \text{wobei} \\ \alpha_g = \alpha_0 + \varrho_g \\ \beta_g = \beta_0 + \sigma_g \\ \kappa_g = \kappa_0 + \tau_g \end{array} \right.$$

Es muß wohl beachtet werden, daß $\alpha_g, \beta_g, \kappa_g$ nicht die Richtungskosinus der Welle \mathfrak{R}_g im Kristall bedeuten. Denn im allgemeinen ist die Wellenlänge im Kristall $\neq \lambda$ und $\alpha_g^2 + \beta_g^2 + \kappa_g^2 \neq 1$.

Auch im Außenraum (Vakuum) sind Wellen möglich, deren Ausbreitungsvektor die X- und Y-Komponenten α_g/λ und β_g/λ hat. (Und sie treten wegen der Grenzbedingungen auch wirklich auf.) Während aber im Kristall zu diesen Komponenten im allgemeinen unendlich viele Z-Komponenten κ_g/λ gehören (entsprechend den verschiedenen Werten κ_0), gibt es im Vakuum, wo die Wellenlänge gleich λ ist, nur zwei mögliche Werte der Z-Komponente, nämlich $\pm \frac{\gamma_g}{\lambda}$, wobei

$$(11) \quad \gamma_g = + \sqrt{1 - \alpha_g^2 - \beta_g^2}.$$

Damit wird die in (6) auftretende Größe

$$\mathfrak{R}_g^2 \lambda^2 - 1 = \alpha_g^2 + \beta_g^2 + \kappa_g^2 - 1 = \kappa_g^2 - \gamma_g^2 = (\kappa_0 + \tau_g)^2 - \gamma_g^2.$$

Über die Größen v_g läßt sich von vornherein wenig aussagen. Für das mittlere Potential \bar{V} folgt aus (4) durch Integration über eine Elementarzelle

$$\frac{8\pi^2 m e}{h^2} \bar{V} = v_0.$$

Aus (3) folgt andererseits

$$\frac{8\pi^2 m e}{h^2} E = \frac{4\pi^2}{\lambda^2}.$$

Daher wird der Quotient

$$(12) \quad q = \frac{v_0 \lambda^2}{4\pi^2} = \frac{\bar{V}}{E}.$$

Setzen wir entsprechend

$$(13) \quad \frac{v_g \lambda^2}{4\pi^2} = a_g \cdot q, \quad \text{also} \quad v_g = a_g \cdot v_0,$$

so ist wegen (4c) die Summe

$$\sum_g |a_g|$$

konvergent.

Die Gl. (6) lauten nunmehr

$$(14) \quad \sum_h [(\kappa_0 + \tau_g)^2 - \gamma_g^2] \delta_{gh} - a_{g-h} q] \cdot \psi_h = 0.$$

Damit dieses Gleichungssystem lösbar sei, muß sein

$$(15) \quad \text{Det. } |(\kappa_0 + \tau_g)^2 - \gamma_g^2] \delta_{gh} - a_{g-h} q| = 0.$$

Die Größen τ_g sind sicherlich abzählbar. Bezeichnen wir sie in irgendeiner Folge mit $\tau_0 = 0, \tau_g, \tau_h, \dots$, so läßt sich (15) ausführlicher so schreiben (wegen der Konvergenz vgl. I S. 189 Anm. 1):

$$(15a) \quad \begin{vmatrix} \kappa_0^2 - \gamma_0^2 - q & -a_{-g}q & -a_{-h}q & \vdots \\ -a_gq & (\kappa_0 + \tau_g)^2 - \gamma_g^2 - q & -a_{g-h}q & \vdots \\ -a_hq & -a_{h-g}q & (\kappa_0 + \tau_h)^2 - \gamma_h^2 - q & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} = 0.$$

Die verschiedenen Werte κ_{0i} , die sich aus dieser Gleichung ergeben, wollen wir durch einen zweiten Index i unterscheiden. Die allgemeine Wellenfunktion für das Kristallinnere wird dann nach (5)

$$(16) \quad \psi = \sum_{gi} \psi_g^{(i)} e^{-\frac{j}{\lambda} ((\alpha_0 + e_g) x + (\beta_0 + \sigma_g) y + (\kappa_{0i} + \tau_g) z)}.$$

Die Grenzbedingungen

Der Kristall werde durch die Ebenen $z = 0$ und $z = D$ begrenzt. Wir nehmen an, daß für $0 \leq z \leq D$ das Potential V den Wert (4) hat, und daß dieser Wert an den Stellen $z = 0$ und $z = D$ in $V = 0$ übergeht. Dieser Ansatz stellt naturgemäß nur eine erste Näherung dar; wir wollen ihn aber als einfachste Annahme zunächst beibehalten.

Aus dem Vakuum ($z = 0$) soll nur eine einzige Welle (Anfangswelle) auf den Kristall auftreffen. Ihre Richtung sei (α, β, γ) , ihre Amplitude sei 1. Die zugehörige Wellenfunktion ist, bei Weglassung des Zeitfaktors $e^{i\omega t}$:

$$(17) \quad \psi^{(a)} = e^{-\frac{j}{\lambda} (\alpha x + \beta y + \gamma z)}.$$

Die Forderung der Stetigkeit von ψ und seiner normalen Ableitung an den Grenzen bedingt zunächst, daß eine der Kristallwellen die X- und Y-Komponenten α/λ und β/λ haben muß. Wir setzen daher

$$(18) \quad \begin{cases} \alpha_0 = \alpha; & \beta_0 = \beta \quad \text{und damit nach (10):} \\ \alpha_g = \alpha + e_g; & \beta_g = \beta + \sigma_g. \end{cases}$$

Hierdurch erlangt der Strahl \mathfrak{P}_0 , da er im wesentlichen die Verlängerung des einfallenden Strahles ist, eine besondere Bedeutung, die er von vornherein nicht hat. Wegen der Existenz der

Wellen \mathfrak{R}_g im Kristall müssen im Vakuum Wellen mit den Ausbreitungsvektoren $(\alpha_g/\lambda, \beta_g/\lambda, \pm\gamma_g/\lambda)$ auftreten; dabei bestimmt sich γ_g nach (11). Das untere Vorzeichen bei γ_g gilt für die reflektierte, das obere für die durchgehende Welle.

Die Wellenfunktion für die reflektierten Wellen ($z < 0$) ist daher

$$(19) \quad \Psi^{(\mathfrak{R})} = \sum_g \varphi_g \cdot e^{-\frac{j}{\lambda} (\alpha_g x + \beta_g y - \gamma_g z)},$$

und entsprechend wird die Funktion der nach dem Durchgang durch den Kristall ins Vakuum austretenden Wellen ($z > D$):

$$(20) \quad \Psi^{(D)} = \sum_g \Phi_g \cdot e^{-\frac{j}{\lambda} (\alpha_g x + \beta_g y + \gamma_g z)}.$$

An der Grenze $z = 0$ haben wir im Vakuum die Wellenfunktion $\Psi^{(a)} + \Psi^{(\mathfrak{R})}$, im Kristall Ψ . Die Forderung der Stetigkeit von Ψ und $\frac{\partial \Psi}{\partial z}$ für $z = 0$ liefert nach (16), (17) und (19)

$$\begin{aligned} e^{-\frac{j}{\lambda} (\alpha x + \beta y)} + \sum_g \varphi_g e^{-\frac{j}{\lambda} (\alpha_g x + \beta_g y)} &= \sum_{g,i} \psi_g^{(i)} e^{-\frac{j}{\lambda} (\alpha_g x + \beta_g y)} \\ -\gamma e^{-\frac{j}{\lambda} (\alpha x + \beta y)} + \sum_g \gamma_g \varphi_g e^{-\frac{j}{\lambda} (\alpha_g x + \beta_g y)} &= -\sum_{g,i} x_{gi} \psi_g^{(i)} e^{-\frac{j}{\lambda} (\alpha_g x + \beta_g y)}. \end{aligned}$$

Hier kann die Summe $\alpha x + \beta y$ im Exponenten überall weggelassen werden. Da die übrigbleibenden Fourierreihen für alle Werte x und y übereinstimmen, müssen die Koeffizienten entsprechender Exponentialfunktionen je für sich gleich sein. Es ist nun zu beachten, daß ρ_g und σ_g nach (8) nur von g_1 und g_2 , nicht aber von g_3 abhängen. Das gleiche gilt von α_g, β_g und daher auch für γ_g und nach (19) für φ_g . Dagegen hängen die Größen x_{gi} und $\psi_g^{(i)}$ im allgemeinen auch von g_3 ab. Wir müssen daher, wenn wir entsprechende Koeffizienten gleichsetzen, auf der rechten Seite noch über g_3 und i summieren. Es ergibt sich

$$(21) \quad \left\{ \begin{array}{l} 1 + \varphi_0 = \sum_{g_3,i} \psi_{00g_3}^{(i)} \quad \text{und} \quad \gamma (1 - \varphi_0) = \sum_{g_3,i} x_{0i} \psi_{00g_3}^{(i)} \\ \hspace{15em} \text{für } g_1 = g_2 = 0 \\ \varphi_g = \sum_{g_3,i} \psi_g^{(i)} \quad \text{und} \quad -\gamma_g \varphi_g = \sum_{g_3,i} x_{gi} \psi_g^{(i)} \\ \hspace{15em} \text{für alle anderen Fälle.} \end{array} \right.$$

Für $z = D$ erhalten wir entsprechend aus (16) und (20)

$$(22) \quad \begin{cases} \Phi_g e^{-\frac{j}{\lambda} \gamma_g D} = \sum_{g,i} \psi_g^{(i)} \cdot e^{-\frac{j}{\lambda} \kappa_{gi} D} \\ \gamma_g \Phi_g e^{-\frac{j}{\lambda} \gamma_g D} = \sum_{g,i} \kappa_{gi} \psi_g^{(i)} \cdot e^{-\frac{j}{\lambda} \kappa_{gi} D} \end{cases}$$

Die Elimination der Größen φ_g und Φ_g aus (21) und (22) liefert

$$(23) \quad \begin{cases} \sum_{g,i} (\gamma_g + \kappa_{gi}) \psi_g^{(i)} = \begin{cases} 2\gamma & \text{für } g_1 = g_2 = 0 \\ 0 & \text{für alle anderen Fälle} \end{cases} \\ \sum_{g,i} (\gamma_g - \kappa_{gi}) \psi_g^{(i)} e^{-\frac{j}{\lambda} \kappa_{gi} D} = 0. \end{cases}$$

Der Gang der Rechnung ist nun folgender. Aus den Richtungskosinus (α, β, γ) des einfallenden Strahles berechnen wir zunächst nach (18) und (11) die (unendlich vielen) zugehörigen Richtungen $(\alpha_g, \beta_g, \gamma_g)$ der Wellenvektoren im Vakuum. Sodann werden aus (15) bzw. (15a) die Werte κ_{0i} ermittelt. Für jedes i sind nach (14) die Verhältnisse $\psi_g^{(i)}/\psi_0^{(i)}$ zu errechnen. Schließlich finden wir aus (23) die $\psi_0^{(i)}$ und daraus nach (21) und (22) die Größen φ_g und Φ_g .

Übergang zu endlich vielen Netzebenen bzw. Netzebenenscharen

Die wichtigsten Erscheinungen der Kristallreflexion einschließlich der Kikuchikegel lassen sich bekanntlich schon erklären, wenn man sich im Kristall auf 2 Wellenfelder beschränkt, also annimmt, daß die Intensitäten aller übrigen vernachlässigbar klein sind. Sind die beibehaltenen Wellenvektoren \mathfrak{K}_0 und \mathfrak{K}_g , so streichen wir in (15a) alle übrigen Diagonalglieder und die zugehörigen Zeilen und Spalten, so daß die Determinante zweireihig wird. Beschränken wir uns allgemein auf N verschiedene Werte g (einschließlich $g = 0$), so wird die Determinante (15a) N -reihig und liefert daher für κ_0 eine Gleichung vom Grade $2N$. Es fragt sich, ob die Gleichungen (23) zur Bestimmung aller Unbekannten $\psi_g^{(i)}$ ausreichen.

Aus jedem der $2N$ Werte κ_{0i} entstehen nach (10) N Werte κ_{gi} , so daß wir im ganzen $2N^2$ Werte κ_{gi} und entsprechend $2N^2$ Werte $\psi_g^{(i)}$ erhalten ($2N$ Wellenfelder mit je N Wellen). Die $\psi_g^{(i)}$ lassen sich nach (14) homogen und linear durch die $\psi_0^{(i)}$ ausdrücken, und wir behalten $2N$ Unbekannte $\psi_0^{(i)}$. Zu ihrer Bestimmung dienen die Gl. (23), deren

(24)

Zahl (wegen der Summation über g_3 auf der linken Seite) gleich dem Doppelten der Zahl der verschiedenen Zahlenpaare (g_1, g_2) ist, also dann und nur dann gerade $2N$ beträgt, wenn unter den N Zahlentripeln g keine zwei solche sind, die sich nur in g_3 unterscheiden, in g_1 und g_2 aber übereinstimmen. Kommen doch solche Tripel vor, so ist die Zahl der Gl. (23) kleiner als die Zahl der Unbekannten $\psi_0^{(i)}$, und die Aufgabe erscheint unbestimmt. Gerade der Fall vieler g mit gleichen g_1 und g_2 und verschiedenem g_3 ist aber für die Kikuchi-Enveloppen wichtig.

Es läßt sich nun leicht zeigen, daß die scheinbare Unbestimmtheit der Aufgabe durch eine unzulässige Art des Übergangs von der unendlichen zu einer endlichen Zahl von Gleichungen des Systems (14) veranlaßt wird.

Betrachten wir zunächst den einfachsten Fall, daß nur ein Wertepaar (g_1, g_2) in Betracht kommt¹⁾. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit können wir $g_1 = g_2 = 0$ setzen. $g_3 = n$ kann alle Werte von $-\infty$ bis $+\infty$ annehmen. Nach (8)–(11) wird

$$\begin{aligned} \varrho_g &= \sigma_g = 0; \quad \tau_g = n \cdot \lambda b_3^{(s)} = n c \\ \alpha_g &= \alpha_0 = \alpha; \quad \beta_g = \beta_0 = \beta; \quad \gamma_g = \gamma_0 = \gamma. \end{aligned}$$

Die Determinante (15a) nimmt die Gestalt an

$$(24) \quad \begin{vmatrix} (\alpha_0 - 2c)^2 - \gamma^2 - q & -a_{-1}q & -a_{-2}q & -a_{-3}q & \vdots \\ -a_1q & (\alpha_0 - c)^2 - \gamma^2 - q & -a_{-1}q & -a_{-2}q & \vdots \\ -a_2q & -a_1q & \alpha_0^2 - \gamma^2 - q & -a_{-1}q & \vdots \\ -a_3q & -a_2q & -a_1q & (\alpha_0 + c)^2 - \gamma^2 - q & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} = 0.$$

Reduzieren wir (24) in der oben angegebenen Weise durch Herausgreifen beliebiger Zeilen (und zugehöriger Spalten) zu einer endlichen Determinante vom Grade N , so erhalten wir $2N$ verschiedene Werte $\alpha_{0,i}$, die sich um Vielfache von c und darüber hinaus um kleine, aber (von der Art der Reduktion abhängige) verschiedene Beträge unterscheiden, und dementsprechend $2N$ Unbekannte $\psi_0^{(i)}$, für deren Bestimmung (wegen $\gamma_g = \gamma_0 = \gamma$) nur zwei Gl. (23) zur Verfügung stehen.

1) Auf dasselbe mathematische Problem führt der Ansatz für Elektronenbeugung von Ph. M. Morse, Phys. Rev. (2) 35. S. 1310. 1930; und die Behandlung der Lichtbeugung durch Ultraschallwellen von R. C. Extermann, Helv. Phys. Acta 10. S. 185. 1937.

Betrachten wir dagegen die vollständige unendliche Determinante, so erkennen wir, daß sie eine einfach-periodische Funktion von x_0 mit der Periode c ist. Sie ist eine Hillsche Determinante; diese läßt sich nach x_0 auflösen¹⁾ und hat nur zwei Lösungen, die sich nicht nur um Vielfache von c unterscheiden (diese beiden sind gleich bis auf das Vorzeichen). Nur für diese beiden Lösungen brauchen wir die Verhältnisse $\psi_g^{(i)}/\psi_0^{(i)}$ zu bestimmen; denn sämtliche x_g haben die Form $x_{01} + nc$ bzw. $x_{02} + nc$. Es bleiben also nur zwei Unbekannte $\psi_0^{(1)}$ und $\psi_0^{(2)}$, zu deren Bestimmung die beiden Gl. (23) ausreichen.

Daß es so sein muß, erkennt man auch leicht aus folgender Überlegung: Für den Fall $\rho_g = \sigma_g = 0$ und $\tau_g = nc$ wird V nach (4) eine Funktion von z allein; der Ansatz (5) bzw. (16) reduziert sich auf

$$\psi = e^{-\frac{j}{\lambda}(ax + \beta y)} \cdot \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \psi_n e^{-\frac{j}{\lambda}(x_0 + nc)z} = e^{-\frac{j}{\lambda}(ax + \beta y)} \cdot u(z),$$

und aus (1) wird eine gewöhnliche Differentialgleichung zweiter Ordnung für $u(z)$, deren Lösung naturgemäß nur zwei willkürliche Konstante enthält.

Wir betrachten nun den für das Folgende wichtigeren Fall, daß zwei Gruppen von Zahlentripeln vorkommen, nämlich solche, für die $g_1 = g_2 = 0$ ist, und solche, bei denen g_1 und g_2 je einen bestimmten anderen Wert haben. Erzeugen wir daraus durch Hinzunahme beliebiger g_3 im ganzen N Zahlentripel, so erhalten wir $2N$ Werte x_{0i} , also auch $2N$ Unbekannte $\psi_0^{(i)}$, und wir haben zu ihrer Bestimmung nur vier Gl. (23). Lassen wir dagegen $g_3 = n$ wieder ähnlich wie oben von $-\infty$ bis $+\infty$ gehen, so fällt die Unbestimmtheit weg. Wir erkennen das leicht auf zwei Wegen. Einerseits nämlich reduziert sich (16) auf

$$(25) \quad \left\{ \begin{aligned} \psi &= e^{-\frac{j}{\lambda}(ax + \beta y)} \cdot \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \psi_n e^{-\frac{j}{\lambda}(x_0 + nc)z} \\ &+ e^{-\frac{j}{\lambda}(a_g x + \beta_g y)} \cdot \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \psi_{g+n} e^{-\frac{j}{\lambda}(x_0 + \tau_g + nc)z} \end{aligned} \right.$$

oder

$$\psi = e^{-\frac{j}{\lambda}(ax + \beta y)} \cdot u_0(z) + e^{-\frac{j}{\lambda}(a_g x + \beta_g y)} \cdot u_g(z).$$

1) Vgl. z. B. E. T. Whittaker u. G. N. Watson, A Course of modern Analysis, 4. Aufl., S. 415.

Das Produkt $\frac{8\pi^2 m e}{h^2} V \psi$ wird entsprechend, nur treten an die Stelle von u_0 und u_g die Funktionen $f_0(z) \cdot u_0 + f_{-g}(z) \cdot u_g$ bzw. $f_g(z) u_0 + f_0(z) \cdot u_g$. Hiermit folgen aus (1) die Gleichungen

$$u_0'' + \left(\frac{4\pi^2 \gamma^2}{\lambda^2} + f_0 \right) u_0 + f_{-g} u_g = 0$$

$$u_g'' + \left(\frac{4\pi^2 \gamma_g^2}{\lambda^2} + f_0 \right) u_g + f_g u_0 = 0.$$

Das liefert für u_0 eine gewöhnliche Differentialgleichung vierter Ordnung, und da sich u_g aus u_0 durch bloße Differentiation finden läßt, enthalten u_0 und u_g zusammen vier willkürliche Konstanten, zu deren Bestimmung vier Gl. (23) zur Verfügung stehen.

Entsprechendes gilt, wenn wir mehr als zwei Wertepaare (g_1, g_2) zulassen.

Dasselbe ergibt sich auch aus folgender Bemerkung. Für den Fall des reduzierten Ansatzes (25) wird die linke Seite von (15a) eine Art verallgemeinerter Hillscher Determinante. Sie ist eine einfach-periodische Funktion von x_0 mit der Periode c . Wie an anderer Stelle¹⁾ gezeigt werden soll, läßt sich ihre Lösung auf die Lösung einer Gleichung vierten Grades für $\operatorname{tg} \left(\frac{\pi x_0}{c} \right)$ zurückführen und im allgemeinen Fall, bei Zulassung von N Wertepaaren (g_1, g_2) auf eine Gleichung vom Grade $2N$ für dieselbe Unbekannte. Daraus folgt, daß stets genau 4 (bzw. $2N$) unabhängige (nicht nur um ganzzahlige Vielfache von c verschiedene) Lösungen x_{0i} existieren und ebenso viel Unbekannte $\psi_{0i}^{(4)}$, genau entsprechend der Zahl der Grenzbedingungsgleichungen (23).

Wir erhalten also als Ergebnis: Die Reduktion des Gleichungssystems (14) bzw. der Determinante (15) darf nur so erfolgen, daß, wenn mehrere Netzebenen mit gleichen g_1 und g_2 berücksichtigt werden sollen (Netzebenen also, deren Schnittgeraden mit der Kristallgrenzfläche einander parallel sind), grundsätzlich alle unendlich vielen Zahlentripel (g_1, g_2, n) in Betracht gezogen werden müssen.

(Fortsetzung folgt)

1) E. Lamla, Über eine Verallgemeinerung der Hillschen Determinante (erscheint im Journ. f. d. reine u. angew. Math.). Hier wird auch die Konvergenzfrage näher behandelt.

Berlin-Charlottenburg, Schlüterstr. 13.

(Eingegangen 20. Januar 1938)

Über den Einfluß eines Magnetfeldes auf die Brownsche Molekularbewegung

Von Clemens Schaefer

Herr The Svedberg hat in seinem Buche „Die Existenz der Moleküle“¹⁾ kurz einen Versuch beschrieben, aus dem der Verf. schließt: „Auch starke Magnetfelder sind auf die Brownsche Molekularbewegung ohne Einfluß.“ Genauer wird über den Versuch nicht angegeben, weder die Stärke des Magnetfeldes, noch die Größe der metallischen kolloidalen Teilchen, die die Brownsche Bewegung ausführen. Er scheint sonst überhaupt nicht veröffentlicht zu sein. Er ist aber übergegangen in die Monographie von de Haas-Lorentz²⁾, in der er zustimmend zitiert wird. Sonstige veröffentlichte Untersuchungen über diese Frage sind mir nicht bekannt.

Es ist nun leicht zu zeigen, daß die Behauptung The Svedbergs in ihrer Allgemeinheit unmöglich richtig sein kann; es ist der Zweck dieser Zeilen, dies darzulegen und auf eine eventuelle Beobachtungsmöglichkeit hinzuweisen. — In der Tat: wenn sich kugelförmige metallische Teile in einem Magnetfeld bewegen, so wird im allgemeinen in ihnen eine elektromotorische Kraft induziert, die zu Wirbelströmen und damit zur Entstehung Joulescher Wärme Veranlassung gibt. Diese Wärmeproduktion geschieht aber auf Kosten der Bewegungsenergie des Teilchens, das somit eine Bremsung erfährt: Die Erscheinung verhält sich so, als ob die Zähigkeit des Mediums, in dem die Brownsche Bewegung vor sich geht, *vergrößert* worden wäre. In speziellen Fällen kann der Effekt auch ausbleiben; natürlich fragt es sich, ob er auch unter günstigen Bedingungen groß genug ist, um beobachtet zu werden.

Zur Berechnung hat man die elektrodynamischen Gleichungen für bewegte Körper (bei kleinen Geschwindigkeiten) zugrunde zu legen, die wir etwa Plancks Vorlesungen³⁾ entnehmen:

$$(1) \quad \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} + \text{rot} [\mathfrak{B}, \mathfrak{c}] = - \text{rot} \mathfrak{E},$$

1) Leipzig 1912. Akademische Verlagsgesellschaft. S. 98 ff.

2) Die Brownsche Mol. Beweg. Braunschweig 1913. S. 64; dort wird übrigens irrtümlich von „elektrischem“ statt „magnetischem“ Feld gesprochen.

3) Einführung in die Theorie der Elektrizität und des Magnetismus. Leipzig 1922. S. 196. Formel (460).

die sich für den stationären Zustand reduziert auf:

$$(1a) \quad \text{rot } \mathcal{E} = - \text{rot } [\mathfrak{B} c] = \text{rot } [c \mathfrak{B}]^1,$$

oder, unter Benutzung einer bekannten Formel der Vektoranalysis:

$$\text{rot } \mathcal{E} = (\mathfrak{B} \text{ grad}) c - (c \text{ grad}) \mathfrak{B} + c \text{ div } \mathfrak{B} - \mathfrak{B} \text{ div } c,$$

und diese reduziert sich wegen $\text{div } \mathfrak{B} = 0$ auf:

$$(2) \quad \text{rot } \mathcal{E} = (\mathfrak{B} \text{ grad}) c - (c \text{ grad}) \mathfrak{B} - \mathfrak{B} \text{ div } c.$$

Haben wir es, was hier der Fall ist, mit der Bewegung eines starren Körpers zu tun, so fällt noch das dritte Glied fort, und es folgt endgültig:

$$(3) \quad \text{rot } \mathcal{E} = (\mathfrak{B} \text{ grad}) c - (c \text{ grad}) \mathfrak{B},$$

ein Ausdruck, der im allgemeinen natürlich nicht verschwindet, womit unsere obige Behauptung im Prinzip bewiesen ist.

Es lassen sich allerdings spezielle Fälle angeben, in denen keinerlei Effekt des Magnetfeldes vorhanden ist: Wenn nämlich das äußere Feld zeitlich konstant und räumlich homogen ist, und wenn die kleine Metallkugel entweder eine gleichmäßige Translation ausführt oder aber eine Rotation um eine zum Felde parallele Achse. In den anderen Fällen jedoch muß eine Wirkung des Magnetfeldes eintreten.

Theoretisch untersucht von H. Hertz²⁾ ist der Fall einer in einem homogenen Magnetfeld rotierenden Kugel, wobei die Rotationsachse senkrecht zur Feldrichtung steht. Rotiert die Kugel mit der Winkelgeschwindigkeit ω um die z -Achse und ist das äußere Magnetfeld H parallel der x -Achse, so erhält man nach Hertz für die induzierten Stromkomponenten:

$$(4) \quad \begin{cases} i_x = -\frac{1}{2} \omega \sigma z H, & i_y = 0, & i_z = \frac{1}{2} \omega \sigma x H, \\ |i| = \frac{\omega \sigma H}{2} \sqrt{x^2 + z^2}, & (\sigma = \text{Leitvermögen}), \end{cases}$$

wonach die Strömung in Parallelkreisen zirkuliert, deren gemeinsame Achse senkrecht sowohl zu H (x -Richtung) als zur Rotationsachse (z -Richtung) steht. Für die pro Sekunde erzeugte Joulesche Wärme Q findet man den Ausdruck

$$Q = \frac{1}{\sigma} \int i^2 d\tau,$$

1) Es ist elektromagnetisches Maß zugrunde gelegt.

2) H. Hertz, Gesammelte Abhandlungen Bd. I. S. 37 ff.

wobei das Integral über das Kugelvolumen zu erstrecken ist; hat das Teilchen den Radius R , so erhält man:

$$(5) \quad Q = \frac{2\pi}{15} \omega^2 H^2 \sigma R^5,$$

in Übereinstimmung mit Hertz¹⁾.

Wir wollen uns im folgenden auf die Betrachtung dieses Falles beschränken: Es handelt sich also um den Einfluß des Magnetfeldes auf die Brownsche Molekularbewegung *der Rotation*.

Man kann in Ergänzung der oben gemachten allgemeinen Darlegung die Energiegleichung eines rotierenden Teilchens folgendermaßen ansetzen: J sei das Trägheitsmoment der Kugel um einen Durchmesser, $\omega = \dot{\phi}$ ihre Drehungsgeschwindigkeit. Dann lautet die Energiegleichung unter Berücksichtigung von (5) offenbar:

$$(6) \quad \frac{J}{2} \dot{\phi}^2 + \frac{2\pi}{15} H^2 H^2 \sigma \int \dot{\phi}^2 dt = \text{Const},$$

ganz analog, wie sie für eine rotierende Kugel in einer *reibenden* Flüssigkeit lauten würde:

$$(7) \quad \frac{J}{2} \dot{\phi}^2 + F \int \dot{\phi}^2 dt = \text{Const},$$

wo nach Stokes und Kirchhoff²⁾:

$$(8) \quad F = 8\pi R^3 \eta$$

(η = Zähigkeit) ist. Wirken also Magnetfeld H und Zähigkeit zusammen, so erhalten wir statt (6) und (7) die Gleichung:

$$(9) \quad \frac{J}{2} \dot{\phi}^2 + 8\pi \eta' R^3 \int \dot{\phi}^2 dt = \text{Const},$$

wo nunmehr η' definiert ist durch:

$$(10) \quad \eta' = \eta + \frac{\sigma}{60} H^2 R^2.$$

Es findet also, wie schon oben gesagt, eine scheinbare Vermehrung der Zähigkeit statt, wenn die Rotationsachse und die Richtung des Feldes H *gekreuzt* sind.

Zum Überfluß wollen wir noch explizite zeigen, wie die Formel für die Brownsche Molekularbewegung der Rotation in dem hier betrachteten Falle aussieht. Die Bewegungsgleichung der Kugel ist, wenn D das Moment der äußeren, von den Stößen der Flüssigkeitsmoleküle herrührenden Kräfte ist:

$$(11) \quad J \ddot{\phi} = -F' \dot{\phi} + D,$$

1) H. Hertz, a. a. O. S. 132 oben.

2) Vgl. z. B. G. Kirchhoff, Mechanik 4. Aufl. S. 376.

wo nach (8) und (10):

$$(12) \quad J' = 8\pi R^3 \eta'$$

ist. Erweitert man (11) mit φ , so kann man schreiben:

$$(13) \quad \frac{J}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{d\varphi^2}{dt} \right) - J\dot{\varphi}^2 = -\frac{F'}{2} \frac{d\varphi^2}{dt} + D\varphi,$$

bzw. wenn man das Zeitmittel nimmt, da $\overline{D\varphi} = 0$ ist:

$$(14) \quad \frac{J}{2} \overline{\frac{d}{dt} \left(\frac{d\varphi^2}{dt} \right)} - \overline{J\dot{\varphi}^2} = -\frac{F'}{2} \overline{\frac{d\varphi^2}{dt}}.$$

Nach dem Äquipartitionstheorem ist aber

$$J\dot{\varphi}^2 = \frac{R}{N} T$$

(R Gaskonstante, N Avogadrosche Zahl);

also mit

$$(14a) \quad \overline{\frac{d\varphi^2}{dt}} = \xi: \quad \frac{J}{2} \frac{d\xi}{dt} + \frac{F'}{2} \xi = \frac{RT}{N}.$$

Integration liefert:

$$(15) \quad \xi = \overline{\frac{d\varphi^2}{dt}} = C \cdot e^{-\frac{F'}{J} t} + \frac{2}{F'} \frac{RT}{N},$$

und für den stationären Zustand wird:

$$\overline{\frac{d\varphi^2}{dt}} = \frac{2}{F'} \frac{RT}{N}.$$

Integriert man diese Gleichung zwischen zwei Zeiten 0 und τ , so haben wir:

$$\overline{\varphi_\tau^2} - \overline{\varphi_0^2} = \frac{2}{F'} \frac{RT}{N} \tau,$$

oder, indem $\overline{\varphi_\tau^2} - \overline{\varphi_0^2} = \Delta \overline{\varphi^2}$ gesetzt wird:

$$(16) \quad \Delta \overline{\varphi^2} = \frac{RT}{N} \tau - \frac{1}{4\pi R^3 \left(\eta + \frac{\sigma H^2 R^2}{60} \right)}.$$

Sind Rotationsachse und Feld H einander parallel, so verschwindet das Zusatzglied zur Reibung; der Einfluß des Magnetfeldes auf die Brownsche Molekularbewegung der Rotation kann also so beschrieben werden, daß man sagt, die scheinbare Zähigkeit verhalte sich nicht wie ein Skalar, sondern wie ein Tensor.

Man sieht aus (16), daß der Effekt um so größer ist, je größer σ , H und R sind, und es wird zweckmäßig sein, sich an zwei numerischen Beispielen zu überzeugen, wann man eine Möglichkeit hat, den Effekt zu beobachten.

Wir nehmen als Material Kupfer an, dessen Leitvermögen im elektromagnetischen Maß rund $\sigma = 60 \cdot 10^{-5}$ ist. Kügelchen von einem Radius R gleich $100 \mu = 10^{-3}$ cm in einem Felde H gleich 10^4 Oe würden dann einer scheinbaren Reibungskraft unterliegen, da das Produkt $HR = 10^{-1}$ ist:

$$\eta' = \eta + \frac{\sigma}{60} \cdot 10^{-2} = \eta + 10^{-7},$$

d. h. da für Wasser $\eta = 1,05 \cdot 10^{-2}$ ist:

$$\eta' = 10^{-2} \{1,05 + 10^{-5}\}.$$

Das heißt, dieser Effekt würde völlig unbemerkt sein.

Nehmen wir dagegen Kugeln vom Radius $R = 6 \mu = 6 \cdot 10^{-4}$ cm, wie sie z. B. Perrin bei seinen Untersuchungen über Brownsche Bewegung der Rotation angewendet hat, und $H = 2 \cdot 10^4$ Oe, was im Bereich der Möglichkeit liegt, so ist $HR = 12$, also nach (10):

$$\eta' = \eta + \frac{\sigma}{60} \cdot 144 = 10^{-2} (1,05 + 0,144);$$

d. h. hier würde man eine scheinbare Vergrößerung der Zähigkeit von mehr als 10% finden; es sollte durchaus möglich sein, diesen Effekt zu beobachten. Daß The Svedberg keinerlei Einfluß des Magnetfeldes konstatiert hat beweist wohl, daß er erstens ungünstige Bedingungen (kleines σ und kleines R) gewählt hatte, und zweitens wohl überhaupt nicht auf die Rotation der Teilchen, sondern nur auf ihre Translation geachtet hat.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, im Januar 1938.

(Eingegangen 15. Januar 1938)

Zur Theorie des Elektronenrauschens in Mehrgitterröhren

Von W. Schottky

(Mitteilung aus der Zentralabteilung des Wernerwerkes der Siemens & Halske A.-G.)

(Mit 2 Abbildungen)

Mit der Verwendung von Elektronenröhren zur Verstärkung breiter Frequenzbänder im Gebiet von mehreren Millionen Hertz haben gewisse elektronische Schwankungsvorgänge, die mit dem 1918 entdeckten Schroteffekt in enger Beziehung stehen, eine bisher unbekannte Bedeutung gewonnen. Die folgende Arbeit behandelt ein Teilproblem dieser Schwankungsvorgänge, einen Rauscheffekt, der nur bei Verstärkerröhren mit positiv vorgespannten Gitterelektroden (z. B. Schirmgitterröhren) hervortritt und der, wenn er nicht auf irgendeine Weise unterdrückt werden kann, derartige Röhren gegenüber gewöhnlichen für den genannten Zweck in Nachteil setzen würde. Da der störende Rauscheffekt mit der Verteilung des durch das Steuergitter hindurchgegangenen Elektronenstromes auf Schirmgitter und Anode zusammenhängt, hat sich in Deutschland dafür der Name „Stromverteilungsrauschen“ eingebürgert¹⁾.

Die anzuwendende Methode ist aus den neueren Arbeiten über den raumladungsgeschwächten Schroteffekt bekannt²⁾. Man teilt die aus der Kathode austretenden Elektronen in Gruppen verschiedener Anfangsgeschwindigkeit und -richtung ein und untersucht für jede Gruppe getrennt den Ladungsübergang zur Anode, der mit der Aussendung eines Elektrons der betreffenden Gruppe aus der Kathode *kohärent* verbunden ist; neben der Ladung des Elektrons selbst ist hierbei die (schwächende) Rückwirkung des Elektrons auf die Gesamtheit der übrigen Elektronen in den kohärenten Ladungsübergang einzuschließen. Die ungestörte Überlagerung der Schwankungsquadrate sämtlicher Einzeleffekte innerhalb derselben und innerhalb verschiedener Gruppen liefert dann den gesuchten Gesamteffekt.

1) H. Rothe u. G. Plato, Die Telefunkeröhre. S. 94. 1936; M. Ziegler, Philips Techn. Ztschr. 2. S. 329. 1937; H. Rothe u. W. Engbert, Die Telefunkeröhre. S. 183. 1937.

2) W. Schottky, E. Spenke, H. Jacoby u. L. Kirchgessner, Die Raumladungsschwächung des Schroteffektes, Wiss. Veröff. Siemens-Werke 14. S. 1. 1937.

I. Verteilungsrauschen im Sättigungsgebiet

In Abb. 1 ist die einfachste für diesen Fall mögliche Elektrodenanordnung und Potentialverteilung dargestellt (U Potential gegen Kathode). Wegen fehlender Raumladung findet keine gegenseitige Beeinflussung der von der Kathode K nach dem positiven Gitter S oder der Anode A übergehenden Elektronen statt. Alle aus K austretenden Elektronen lassen sich ihrem Entstehungsort und ihrer Anfangsgeschwindigkeit nach von vornherein einteilen in

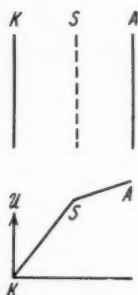


Abb. 1. Einfachste Elektrodenanordnung und Potentialverteilung für den Fall des Verteilungsrauschens im Sättigungsgebiet

solche, die nach A , und solche, die nach S gelangen werden. Innerhalb der A -Gruppe sind sämtliche Elementarvorgänge als unabhängig voneinander anzusehen; man erhält im A -Stromkreis also den reinen Sättigungsschrotrasteffekt $2e i_A$ (pro Frequenzeinheit) des Anodenstromes i_A . Die S -Elektronen tragen nur zum Schrotrasteffekt im S -Kreis, nicht im A -Kreis bei.

„Im Sättigungsgebiet bewirkt die Anwesenheit einer positiv vorgespannten, Elektronen abfangenden Zwischenelektrode S keine besonderen Rauscheffekte. Das Schrotrauschen ist das normale Schrotrauschen des zur Anode übergehenden Teilstromes.“

Genau die gleichen Überlegungen gelten, wenn zwischen S und K noch ein negativ vorgespanntes Steuergitter angeordnet ist, die Potentiale jedoch so gewählt werden, daß keine erhebliche Raumladung entsteht. Auch dann sind die von K ausgehenden Elektronen ihrem Ort und ihrer Geschwindigkeit nach von vornherein prädestiniert, entweder auf S oder auf A zu enden, und werden durch sämtliche übrigen Elektronen nicht in ihrer Bahn beeinflusst. Der Teilstrom i_A zeigt sein volles Schrotrauschen.

II. Verteilungsrauschen bei Raumladung.
Diskussion von zwei Grenzfällen

In Abb. 2 sind die Elektroden- und Potentialverhältnisse bei einer im Raumladegebiet arbeitenden Schirmgitterröhre mit negativem Gitterpotential, jedoch positivem Effektivpotential der Gitterfläche G des Steuergitters dargestellt. Falls der durch G hindurchfließende Strom $i = i_S + i_A$ von einer einheitlichen Elektrode aufgenommen würde, wären die Stromschwankungsquadrate J^2 (pro Frequenzeinheit) bekannt:

$$(1) \quad J^2 = 2e i \cdot F^2,$$

wobei F der in den Anm. 2 S. 195 genannten Arbeiten errechnete (lineare) Schwächungsfaktor ist. Wie sind jedoch die Schwankungen, wenn eine Aufteilung des Stromes i stattfindet?

Eine nähere Überlegung zeigt, daß man hierbei zwei verhältnismäßig einfache Grenzfälle zu unterscheiden hat, die quantitative Aussagen über das Verteilungsrauschen zulassen; die wirklichen Fälle liegen zwischen diesen beiden, jedoch bei der üblichen Konstruktion der Elektroden außerordentlich nahe dem zweiten Grenzfall.

Der erste der beiden Grenzfälle ist besonders einfach zu übersehen. Es ist der Fall, wo das Gitter S so grob unterteilt ist, daß der durch die Potentialschwelle bei K hindurchtretende Strom in räumlich voneinander getrennte Bahngebiete zerfällt, in denen entweder alle Elektronen das S -Gitter oder alle Elektronen die Anode erreichen. In diesem Fall wird offenbar einfach:

$$J_A^2 = 2e i_A F^2;$$

der Anodenstrom zeigt die volle Raumladungsschwächung F , das Verteilungsrauschen ergibt keinen zusätzlichen Rauschbeitrag.

Der zweite Grenzfall ist dadurch gekennzeichnet, daß für alle durch die Potentialschwelle hindurchtretenden Elektronen die Wahrscheinlichkeit, nach S oder nach A zu gelangen, innerhalb der Schwellenfläche so schnell wechselt, daß von jedem Flächenelement einer bestimmten endlichen Größe Q (auf deren Bedeutung wir unten zurückkommen) immer der gleiche Bruchteil α nach dem S -Gitter und der Bruchteil $1 - \alpha$ nach der Anode gelangt. Wenn das für alle Elektronen und alle Teile der Schwellenfläche gilt, so ist α bestimmbar aus der Verteilung der Ruhestrome; es gilt:

$$(2) \quad \alpha = \frac{i_S}{i_A + i_S} = \frac{i_S}{i}; \quad i_A = (1 - \alpha)i.$$

Man sieht sofort, daß unter dieser Voraussetzung nicht mehr die volle Raumladungsschwächung F des Teilstromes i_A eintritt,

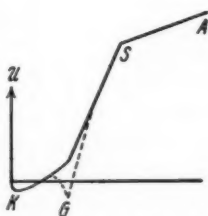
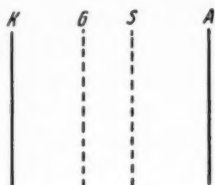


Abb. 2. Elektrodenanordnung und Potentialverteilung für eine Schirmgitterröhre im Raumladengebiet

sondern eine geringere Schwächung, so daß das Rauschen stärker wird. Denn, wie in der oben zitierten Arbeit gezeigt ist, beruht ja die Raumladungsschwächung der i -Schwankungen darauf, daß kohärent mit einer durch spontane Schwankungen des Emissionsstromes überschüssig austretenden Elementarladung e durch zeitweise Vertiefung der Raumladungsschwelle eine entgegengesetzte und fast ebenso große sekundäre Elementarladung e_p übergeht¹⁾, die die primär übergehende Elementarladung auf einen kleinen Bruchteil zu schwächen scheint. Wenn nun von der „Schwächungsladung“ e_p nur der Bruchteil $1 - \alpha$ zur Anode gelangt, so ist mit e nicht mehr die Ladung $e_p \approx -e$ kohärent, sondern nur die Ladung

$$(1 - \alpha) \cdot e_p \approx -(1 - \alpha) \cdot e.$$

Die kohärente Gesamtladung pro Elementarakt hat also mindestens den Betrag αe , und wenn $1 - \frac{e_p}{e} \ll \alpha$ ist, wird der kohärente Ladungsübergang αe für das Rauschen maßgebend, und der Einfluß der Raumladungsschwächung verschwindet.

Auf Grund dieser Überlegung ist es nun auch möglich, sich über die Bedeutung der oben eingeführten Flächengröße Q klar zu werden. Die von einem einzelnen emittierten Elektron hervorgerufene Rückwirkung auf den Gesamtstrom ist ja nicht gleichmäßig über den Entladungsquerschnitt und insbesondere die Potential-schwellenfläche verteilt — obgleich wegen der Linearität aller Effekte bei der Berechnung der Rückwirkung in der zitierten Raumladungsarbeit eine derartige „Verschmierung“ angenommen werden konnte —, sondern wirkt sich nur in einem gewissen Umkreis der Bahn des emittierten Elektrons aus. Man kann sich nun auf der Schwellenfläche einen begrenzten „Fleck“ um die Durchstoßstelle des Emissions-elektrons herum markiert denken, der den wesentlichen Teil des Beeinflussungsgebietes enthält, so daß die außerhalb des Fleckes die Potentialschwelle passierenden Elektronen unbeeinflusst bleiben; die Größe dieses Fleckes wäre dann mit der obigen Flächengröße Q zu identifizieren. Man kann Q als „Kohärenzfläche“ bezeichnen, weil innerhalb von Q der Durchtritt eines Elektrons mit dem seiner Nachbar-elektronen gekoppelt ist, während die außerhalb von Q übergehenden Elektronen durch ein durch die Mitte von Q hindurchgehendes Elektron nicht merklich beeinflusst werden.

1) Der Index p bezieht sich auf die herausgegriffene Elektronengruppe; je nach der Anfangsgeschwindigkeit und Richtung ist die sekundäre Elementarladung verschieden.

Um die Frage zu entscheiden, ob und unter welchen Bedingungen die innerhalb der Kohärenzfläche übergehenden Elektronen einheitlich auf A oder S enden (Fall 1) oder sich in einem für alle Kohärenzflächen gleichen Verhältnis auf A und S verteilen (Fall 2), muß man sowohl die Größe von Q beurteilen wie auch die Bahnen der durch Q hindurchtretenden Elektronen verschiedener Anfangsgeschwindigkeit und Richtung bis zum Durchtritt durch das positive Gitter S verfolgen können. Beide Aufgaben bieten keine prinzipiellen Schwierigkeiten, erfordern aber etwas mühsame numerische Rechnungen.

Soweit es für eine einigermaßen zuverlässige quantitative Abschätzung notwendig war, sind diese Rechnungen von Herrn Dr. E. Spenke, Zentrallaboratorium der Siemens & Halske A.-G., durchgeführt worden. Die Ergebnisse, die ich mit seiner freundlichen Erlaubnis mitteile, besagen folgendes. Betrachtet man die von einem einzigen Punkt der Potentialschwelle, jedoch mit thermischer Geschwindigkeitsstreuung, ausgehenden Elektronen, so füllen diese Elektronen auf der positiven Gitterfläche, selbst unter günstigsten Feldbedingungen (keine merkliche Zusatzstreuung durch das Steuergitter), schon eine Fläche aus, deren Ausdehnung bei den üblichen Spannungen, Temperaturen und Elektrodenabständen in der Achsenrichtung der Kathode etwa 1 mm, quer dazu 1,5 mm oder mehr beträgt. Da nun die gegenseitigen Abstände der Stege des Schirmgitters üblicherweise in der Gegend von etwa 0,5 mm liegen, ergibt sich, daß schon der Streukegel eines einzigen Punktes der Potentialschwelle mehrere Gitterstege und Zwischenräume des Schirmgitters überdeckt, d. h. selbst wenn die Kohärenzfläche Q unendlich klein wäre, wären bereits die Voraussetzungen für den Fall 2 in den üblichen Verstärkerröhren, die ein Schirmgitter enthalten, erfüllt. Ergänzend ist nur noch festzustellen, daß durch die in Wirklichkeit endliche Ausdehnung der Fläche Q keine größenordnungsmäßige Erhöhung der Streuung kohärenter Elektronenbahnen in der Fläche des Schirmgitters dazu kommt; in den durchgerechneten Beispielen, die ungefähr die Grenzfälle der üblichen Dimensionierungen der Elektroden umfassen, lag die Q -Korrektur der Abmessungen des Streukegels in der Schirmgitterfläche zwischen 7% und 60%.

Ist sonach bei den bisher üblichen Konstruktionen der ein Schirmgitter enthaltenden Verstärkerröhren mit der praktischen Verwirklichung des Falles 2 zu rechnen, so sind doch andererseits die Streueffekte nicht so erheblich, daß es von vornherein ausgeschlossen wäre, Röhrenkonstruktionen anzugeben, in denen der günstigere Fall 1 weitgehend verwirklicht ist. Im folgenden soll aber nur noch von Fall 2 die Rede sein, der die zur Zeit vorhandenen Röhrentypen erfaßt.

III. Quantitative Durchrechnung des Mischungsgrenzfalles

Die im vorigen Abschnitt besprochenen Grenzfälle 1 und 2 kann man anschaulich als Scheidungs- und Mischungsgrenzfall kennzeichnen. Für den Scheidungsgrenzfall sind alle quantitativen Aussagen in Gl. (2) enthalten; seine Behandlung erfordert nur die Bestimmung des frequenzunabhängigen Schwächungsfaktors F aus der Theorie des homogenen raumladungsgeschwächten Schroteffektes.

Zur quantitativen Behandlung des Mischungsgrenzfalles sind die wichtigsten Unterlagen ebenfalls bereits durch die Überlegungen des vorigen Abschnittes gegeben. Dort wurde jedoch nur der Einfluß von wirklich die Potentialschwelle durchschreitenden Elektronen in Betracht gezogen, und zwar nur derjenigen, die schließlich auf A endigen. Die strenge Behandlung verlangt darüber hinaus auch noch die Berücksichtigung weiterer mittelbarer Wirkungen, nämlich der Wirkungen der auf dem positiven Gitter endenden und der bereits vor der Potentialschwelle umkehrenden Elektronen auf die Schwankungen des Anodenstromes.

Die Theorie des Verteilungsrauschens soll in dem hier angestrebten Umfange als durchgeführt gelten, wenn es gelingt, das Rauschen des Anodenstromes einer Schirmgitterröhre in Beziehung zu setzen zum Rauschen einer Dreielektrodenröhre mit gleichem Steuergitter und gleicher Steuerspannung¹⁾. Diese Aufgabenstellung enthebt uns der Notwendigkeit, auf die quantitative Seite der Theorie des raumladungsgeschwächten Schroteffektes allzu genau einzugehen, und erlaubt zugleich, die Theorie des Verteilungsrauschens auch für solche Fälle (z. B. für zylindrische Elektrodenanordnungen) zu geben, für die die Theorie der einfachen Raumladungsschwächung bisher noch nicht exakt durchgeführt werden konnte.

Aus der allgemeinen Theorie braucht nur ein Satz²⁾ übernommen zu werden, nämlich die Aussage, daß in dem Frequenzgebiet, das genügend unterhalb der reziproken Laufzeit der übergehenden Ladungen liegt, das mittlere Stromschwankungsquadrat pro Frequenzeinheit für verschiedene Gruppen p von in sich kohärenten Ladungsübergängen ϵ_p , die innerhalb einer großen Zeit \mathfrak{T} , willkürlich verteilt, n_p mal stattfinden, gegeben ist durch:

$$(3) \quad J^2 = \sum_p \frac{2 n_p \epsilon_p^2}{\mathfrak{T}}.$$

1) Von Sekundärstrahlenwirkungen an der Anode und am Schirmgitter, die in bekannter Weise durch hinreichende Aufräuhung der Elektrode oder durch ein schwach negativ vorgespanntes Bremsgitter beseitigt werden können, soll selbstverständlich abgesehen werden.

2) A. a. O., S. 5, Gl. (1').

Unsere allgemeine Aufgabe ist gelöst, wenn es gelingt, die für die Tetrodenanordnung maßgebenden n_p und ϵ_p zu den Größen der Triodenanordnung mit gleichem Steuergitter und gleicher Steuerungspannung in Beziehung zu setzen.

Alle die Raumladungsschwelle durchschreitenden Elektronen seien, im Einklang mit der Nomenklatur der zitierten Arbeiten, als „Transelektronen“ bezeichnet. In Schirmgitterröhren bezeichnen wir die Transelektronen, die schließlich auf der Anode endigen, als Trans'-Elektronen, diejenigen, die schließlich auf dem Schirmgitter endigen, als Trans"-Elektronen.

Eine herausgegriffene Gruppe p' von Trans'-Elektronen sei durch ein kleines Geschwindigkeitsintervall der Anfangsgeschwindigkeiten bestimmt. (Auf eine Unterteilung nach dem Austrittsort können wir unter den ausgleichenden Annahmen des Mischungsfalles verzichten.) Die primär durch ein Trans'-Elektron zur Anode mitgeführte Ladung ist die Elementarladung e des Elektrons. Sekundär wird nach den Überlegungen der Raumladungstheorie des Schrotoeffektes (a. a. O., S. 7) eine Ladung $e \cdot \frac{\partial i_m}{\partial s_p}$ mitgeführt, die das umgekehrte Vorzeichen hat wie e und davon herrührt, daß der gesamte durch die Potentialschwelle hindurchgehende Strom i_m durch den Einfluß der übergeladenen Ladung e vorübergehend geschwächt wird. ∂i_m bedeutet hierbei die partielle Änderung des stationären Gesamtstromes i_m , wenn der Teilemissionsstrom der Elektronen der Gruppe p sich stationär um den kleinen Betrag ∂s_p vergrößert. Dieser Ausdruck ist offenbar unabhängig davon, ob das betreffende primäre Elektron nachher auf der Anode oder dem Schirmgitter endet; die „Schwächungsladung“ ist für Trans'-Elektronen und Trans"-Elektronen gleich.

Nach dem Durchgang durch das Steuergitter gelangt nun zwar die Elementarladung e des Trans'-Elektrons definitionsgemäß zur Anode; die Schwächungsladung $e \cdot \frac{\partial i_m}{\partial s_p}$ wird jedoch unter den Voraussetzungen des Mischungsfalles auf Anode und Schirmgitter derart verteilt¹⁾, daß der Bruchteil α zum Schirmgitter und nur der Bruch-

1) Es erscheint auf den ersten Blick paradox, daß eine Ladung, die kleiner ist als die Elementarladung, sich sogar noch in einem konstanten Verhältnis auf zwei Elektroden verteilen soll. Der Widerspruch löst sich dadurch, daß die „Schwächungsladung“ keine wirkliche Ladung ist, sondern nur den mit der Primärladung e kohärenten, systematischen Anteil der wirklichen Strombeeinflussung darstellt; die totale Strombeeinflussung kann natürlich immer nur darin bestehen, daß eine diskrete Zahl von Elektronen mehr oder weniger durch die Potentialschwelle hindurchgeht.

teil $1 - \alpha$ zur Anode wandert. Unter Hinzunahme der Primärladung e wird also schließlich:

$$(4) \quad \varepsilon_p = e \left(1 + (1 - \alpha) \frac{\partial i_m}{\partial s_p} \right).$$

Für $n_{p'}$ ergibt sich im Verhältnis zur Gesamtzahl n_p der Trans-Elektronen die Beziehung

$$(4') \quad n_{p'} = (1 - \alpha) n_p.$$

Auf ähnliche Weise findet man für die Trans''-Elektronen, die nur eine mittelbare Wirkung auf den Anodenstrom ausüben:

$$(5) \quad \varepsilon_{p''} = e(1 - \alpha) \cdot \frac{\partial i_m}{\partial s_{p''}},$$

$$(5') \quad n_{p''} = \alpha n_p.$$

Auch für die vor der Potentialschwelle umkehrenden Elektronen (a. a. O. als „Rückelektronen“ bezeichnet) ergibt sich nur eine mittelbare Wirkung; ein der Rückelektronengruppe p^* angehörendes Elektron veranlaßt durch seinen Aufenthalt zwischen Kathode und Potentialschwelle eine vorübergehende Vertiefung der Potentialschwelle, die sich für den Gesamtstrom in einer Schwächungsladung $e \frac{\partial i_m}{\partial s_{p^*}}$ auswirkt, von der der Anteil $1 - \alpha$ zur Anode gelangt. Also:

$$(6) \quad \varepsilon_{p^*} = e(1 - \alpha) \cdot \frac{\partial i_m}{\partial s_{p^*}}.$$

Zur Auswertung von (3) fassen wir zunächst die Trans'- und Trans''-Elektronen gleicher Anfangsgeschwindigkeit, also gleicher $\frac{\partial i_m}{\partial s_p}$ -Werte zusammen. Es wird nach (4) bis (5):

$$\begin{aligned} n_p \varepsilon_p^2 + n_{p'} \varepsilon_{p'}^2 &= e^2 n_p \left\{ (1 - \alpha) \left(1 + (1 - \alpha) \frac{\partial i_m}{\partial s_p} \right)^2 + \alpha (1 - \alpha)^2 \left(\frac{\partial i_m}{\partial s_p} \right)^2 \right\} \\ &= e^2 n_p (1 - \alpha)^2 \left(1 + \frac{\partial i_m}{\partial s_p} \right)^2 + \alpha (1 - \alpha) e^2 n_p. \end{aligned}$$

Andererseits ist für die Rückelektronen nach (6) und (6'):

$$n_{p^*} \varepsilon_{p^*}^2 = e^2 n_{p^*} (1 - \alpha)^2 \left(\frac{\partial i_m}{\partial s_{p^*}} \right)^2.$$

Insgesamt ergibt sich somit aus (3) für das Stromschwankungsquadrat J_A^2 des Anodenstromes i_A :

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} J_A^2 &= (1 - \alpha)^2 \left\{ \sum_{\text{trans}} \frac{2e^2 n_p}{\mathfrak{X}} \left(1 + \frac{\partial i_m}{\partial s_p} \right)^2 + \sum_{\text{rück}} \frac{2e^2 n_{p^*}}{\mathfrak{X}} \left(\frac{\partial i_m}{\partial s_{p^*}} \right)^2 \right\} \\ &\quad + \alpha (1 - \alpha) \sum_{\text{trans}} \frac{2e^2 n_p}{\mathfrak{X}}. \end{aligned} \right.$$

Hier bedeutet offenbar nach (3) das Klammerglied $\{\}$ den raumladungsgeschwächten Schroteffekt J^2 des gesamten Raumladestromes i . Andererseits ist $\sum_{\text{trans}} \frac{e n_p}{\mathfrak{E}}$ im letzten Glied gleich dem Strom i selbst.

Unter Berücksichtigung von (1) und (2) wird also:

$$(8) \quad \begin{cases} J_A^2 = 2 e i [F^2 (1 - \alpha)^2 + \alpha (1 - \alpha)] \\ \quad = 2 e i_A [F^2 + \alpha (1 - F^2)]. \end{cases}$$

Dieses Ergebnis zeigt, daß der Anodenstrom einer Schirmgitterröhre im Mischungsfall einen Schroteffekt aufweist, der nicht mit dem normalen Schwächungsfaktor F^2 der betreffenden Raumladungsstrecke zwischen Kathode und Steuergitter geschwächt ist, sondern nur mit einem um das Glied $\alpha(1 - F^2)$ größeren Faktor. Ist, wie bei den üblichen guten Röhrenkonstruktionen, $F^2 \ll 1$ (die erreichbaren F^2 -Werte liegen zwischen $1/10$ und $1/100$), so reduziert sich der (quadratische) Schwächungsfaktor des Schirmgitterrohrs auf $F^2 + \alpha$; Aufgabe des Konstrukteurs ist es also, in Röhren, die den Bedingungen des Mischungsfalls entsprechen, α , je nach der Güte des erreichten F -Faktors kleiner als $1/10 - 1/100$ zu machen. Das ist bei ungeschütztem Schirmgitter schwer oder überhaupt nicht möglich; deshalb gewinnen für die eingangs genannten Anwendungsgebiete der Verstärkerröhren Anordnungen mit geschütztem Schirmgitter eine besondere Bedeutung, bei denen durch elektronenoptische Abschirmungs- oder Ablenkungswirkungen die das Schirmgitter durchsetzenden Elektronenstrahlen auf die Öffnungen des Schirmgitters konzentriert werden, während auf die Stege so gut wie gar keine Elektronenstrahlen auftreffen. Natürlich ist dieses Verfahren nur bei Röhren anwendbar, bei denen nicht funktionsmäßig der durch das Steuergitter hindurchgegangene Strom zu ungefähr gleichen Teilen auf das positive Gitter und die dahinter liegenden Elektroden aufgeteilt werden muß (Mischröhren vom Typ der Hexoden oder Oktoden). Soll auch in derartigen Röhren der Schroteffekt auf die Größenordnung des Trioden-Schroteffektes herabgesetzt werden, so bleibt der Ausweg, soweit wie möglich die Voraussetzungen der Gl. (2), also des Scheidungsfalles, zu verwirklichen.

Zusammenfassung

Für das „Verteilungsrauschen“, d. h. den Rauscheffekt, der dadurch zustande kommt, daß eine vor die Anode gestellte Gitterelektrode positiver Vorspannung den durch das Steuergitter hindurchtretenden Elektronenstrom mit statistisch unregelmäßigen Schwan-

kungen abfängt, wird in Anlehnung an die Arbeiten über den raumladungsgeschwächten Schroteffekt eine Theorie angegeben.

Für raumladungsfreie Anordnungen (Abschn. I) ergibt das Verteilungsrauschen keinen zusätzlichen Effekt; im Anodenkreis tritt vielmehr der reine Sättigungs-Schroteffekt des übergelassenen Anodenstromes auf.

In Anordnungen mit Raumladungsschwelle zwischen Kathode und Steuergitter (Abschn. II) sind zwei Grenzfälle zu unterscheiden, die als „Scheidungs“- und „Mischungs“-Grenzfall bezeichnet werden. Im ersten Fall einer hinreichend vollkommenen Aufteilung des Entladungsquerschnittes in Gebiete, die nur zum Anodenstrom, und solche, die nur zum Strom des positiven Gitters etwas beitragen, tritt ebenfalls kein Verteilungsrauschen auf; der Anodenstrom erfährt seine volle Raumladungsschwächung. Im Grenzfall vollkommener Mischung der Elektronenbahnen, die auf der Anode und dem S-Gitter enden, ist dagegen ein von der Abfangwirkung α des positiven Gitters abhängiger besonderer Rauscheffekt vorhanden.

Die exakte Theorie des Mischungsfalles wird im III. Abschn. gegeben. Gegenüber dem Sättigungsschroteffekt ergibt sich [Gl. (8)] ein linearer Schwächungsfaktor $\sqrt{F^2 + \alpha(1 - F^2)}$, wobei F der Schwächungsfaktor der Raumladungsstrecke zwischen Kathode und Steuergitter ist; α bedeutet den vom Schirmgitter abgefangenen Anteil des Gesamtstromes. Für kleine F -Werte überwiegt bei den üblichen Röhrenkonstruktionen das α -Glieder; das Verteilungsrauschen wird groß gegen das Rauschen der homogen raumladungsgeschwächten Entladungsstrecke, das in Eingitterröhren maßgebend ist.

Berlin-Siemensstadt.

(Eingegangen 19. Januar 1938)

Über zitternde Bewegungen**Von H. Diesselhorst**

(Mit 1 Abbildung)

1. Einleitung

Es ist ein bekannter aber im Erfolg immer wieder überraschender Versuch, der Drehachse eines Pendels eine schnelle Schüttelbewegung in vertikaler Richtung zu erteilen. Das Pendel vermag dann nicht nur um seine natürliche Gleichgewichtslage, bei der es lotrecht nach unten hängt, Schwingungen auszuführen, sondern ebenso um die entgegengesetzte zum Zenit gerichtete Lage. Durch die Schüttelbewegung wird also eine vorher labile Gleichgewichtslage zu einer stabilen.

Trotz dieses eindrucksvollen Resultates und seines didaktischen Wertes und trotz der steigenden Bedeutung überlagerter Schüttelbewegungen in der Technik ist der Versuch in Physikerkreisen weniger bekannt als er es verdient und hat auch noch keinen Eingang in die gängigen Lehrbücher gefunden, vielleicht darum, weil die Erklärung nicht so sehr auf der Hand liegt, daß sie sich ohne weiteres in überzeugender Weise von selbst darböte. Ein ähnliches Problem hat allerdings bereits 1913 Hamel¹⁾ behandelt, ausgehend von der Frage, wie ein auf einer Kugel stehender Artist das Gleichgewicht zu halten vermag. Der mathematische Ansatz führt auf lineare Differentialgleichungen mit periodischen Koeffizienten, die komplizierte Untersuchungen erfordern und eine Lösung durch Mathiesche Funktionen zulassen, die umständlich zu diskutieren ist. Wenn man sich aber von vornherein auf den Grenzfall beschränkt, der das Hauptinteresse beansprucht, nämlich auf den Fall, daß die Schüttelbewegung sehr schnell erfolgt im Vergleich zu der Pendelschwingung und nur kleine Amplitude hat, so läßt sich das Problem in viel einfacherer und durchsichtigerer Weise behandeln. Dies ist in einer Arbeit von P. Hirsch geschehen, der für eine Reihe verschiedener zwangsläufiger Oszillationen des Pendelaufhängepunktes die Rechnung durchführt²⁾. Es dürfte trotzdem nicht nutzlos sein, im folgenden in Kürze wenigstens die qualitative Erklärung

1) G. Hamel, Math. Ann. 73. S. 371. 1913.

2) P. Hirsch, Das Pendel mit oszillierendem Aufhängepunkt. Ztschr. f. angew. Math. u. Mech. 10. S. 41. 1930. Vgl. dazu auch A. Erdélyi, Über die kleinen Schwingungen eines Pendels mit oszillierendem Aufhängepunkt. Ztschr. f. angew. Math. u. Mech. 14. S. 235. 1934.

des Grundproblems noch einmal in einfacher Weise darzustellen. Es sollen dann einige Ausführungsformen des Versuches beschrieben werden, die leicht anzustellen sind, und ferner sollen einige verwandte Betrachtungen über die zitternde Bewegung eines Massenpunktes in einem oszillierenden Kraftfeld, etwa eines Ions oder Kolloidteilchens in einem elektrischen Wechselfeld, daran angeknüpft werden, die vielleicht wegen der heute bequem zur Verfügung stehenden Hochfrequenzfelder Interesse finden.

2. Qualitative Erklärung des Verhaltens des Schüttelpendels

Der Drehpunkt O des ebenen Pendels (vgl. Abb. 1) werde durch irgendeine Schüttelkraft K in vertikaler Richtung mit kleiner Amplitude schnell auf- und abbewegt¹⁾. In einem bestimmten Augenblick bildet die Lage des nach oben gekehrten Pendels irgendeinen Ausschlagswinkel α gegen die Zenitrichtung Ox .

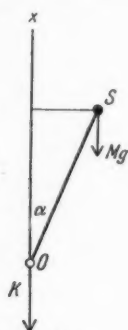


Abb. 1.

Momentane Lage des Schüttelpendels mit momentaner Schüttelkraft K , im Drehpunkt O angreifend, und Gewichtskraft Mg , im Schwerpunkt S angreifend

Die Bewegung des Pendels wird dann aus einer relativ langsamen Verschiebung dieser Lage und einer darüber gelagerten schnellen erzwungenen Schwingung von der Periode der Schüttelbewegung zusammengesetzt sein. Das Auge wird vor allem die langsame Verschiebung sehen, dagegen die erzwungene Schwingung höchstens als ein Zittern wahrnehmen²⁾. Die erzwungene Schwingung wird hervorgerufen durch die in O angreifende Schüttelkraft, die dem Pendel (weil sie nicht im Schwerpunkt angreift) außer einer auf- und abgehenden Bewegung ein Wechseldrehmoment und damit eben die erzwungene Schwingung aufdrückt. Dabei besteht bekanntlich zwischen Ausschlag und wirkender Kraft (bzw. wirkendem Drehmoment) eine Phasenverschiebung, die bei

fehlender Dämpfung 180° beträgt. Während derjenigen Halbperiode der Zitterschwingung, in welcher der Ausschlag α kleiner ist als in

1) Wenn der Drehpunkt in vertikaler Richtung bewegt wird, ist die Schüttelkraft nicht genau vertikal. Zu einer vertikalen Kraft, die den Drehpunkt etwa in einer Führung bewegt, würde noch die seitliche Zwangskraft der Führung hinzukommen. Dadurch ändert sich jedoch nichts an der ganzen Betrachtung.

2) Derartige zitternde Bewegungen treten in komplizierter Weise sehr häufig auf, z. B. in jeder Maschinenanlage infolge der Fundamentalschwingungen. Allgemein hat Routh in seiner Dynamik (Bd. 2, Kap. VII, § 330) solche Bewegungen als „zitternd“ von „ruhigen“ Bewegungen unterschieden. Von dort ist der Name hier übernommen.

der Mittellage der Periode, wird die einer Vergrößerung von α entsprechende Ausschlagsbewegung beschleunigt bzw. die Rückbewegung verzögert, was durch ein vortreibendes Drehmoment geschieht. Während der anderen Halbperiode, wo der Ausschlagswinkel α größer ist, als in der Mittellage, wirkt ein rücktreibendes Drehmoment. Nun heben sich aber die während der beiden Periodenhälften der Zitterschwingung wirkenden Drehmomente im Mittel keineswegs auf. Denn das Drehmoment ist immer gleich der Schüttelkraft multipliziert mit dem Abstand des Schwerpunktes von der Kraftrichtung, der bei dem größeren Ausschlag α , also bei dem rücktreibenden Drehmoment größer ist. So kommt es, daß im Mittel ein Überschuß des rücktreibenden Drehmomentes auf die sichtbare langsame Bewegung des Pendels einwirkt und — wenn er größer ist, als das Drehmoment der Schwerkraft — eine langsame Schwingung um die stabil gewordene Lage Ox hervorruft.

3. Verschiedene Ausführungsformen des Versuches

Die Schüttelbewegung des Pendels läßt sich mit einem schnell laufenden Motor durch Exzenter und Kreuzkopfführung, event. unter Benutzung einer Übersetzung, bewirken. In einfachster Weise kann man die Erscheinung vor dem Projektionsapparat mit einer Stimmgabel oder auch einem einseitig eingespannten Federstahlstück demonstrieren, wenn man an dem schwingenden Ende ein wenige Millimeter langes Pendelchen aus dünnem Draht anbringt.

Bei einem Horizontalpendel mit genau vertikaler Drehachse tritt die von einer horizontalen Schüttelbewegung hervorgerufene Richtkraft ohne zusätzliche Schwerewirkung auf.

Es ist zweckmäßig, das Pendel so einzubauen, daß es sich ganz herumdrehen läßt, um zeigen zu können, daß der Übergang zwischen Schwingung und Kreisbewegung nicht wie bei dem gewöhnlichen Schwerependel bei einer Amplitude von 180° eintritt, sondern bei einer labilen Gleichgewichtslage, die bei einem der Schwerewirkung entzogenen Pendel einer Amplitude von 90° entspricht und bei vorhandener Schwereeinwirkung mehr oder weniger von dieser Lage abweicht.

Ebenfalls befreit von der Schwereeinwirkung läßt sich der Schüttелеffekt bei einer Magnetnadel im magnetischen Wechselfeld erhalten. Will man diesen leicht anzustellenden Versuch ausführen, so muß man freilich darauf achten, daß nicht ein zu starkes Magnetfeld die Nadel ständig ummagnetisiert, was den erwarteten Effekt vortäuschen könnte, was man aber mit einem konstanten Ablenkungsmagneten kontrollieren kann.

Wenn man, um dies zu vermeiden, die Magnetnadel durch eine drehbare Ampèresche Stromspule ersetzt, so muß man sich vor Induktionswirkungen hüten, die freilich den Effekt nicht vortäuschen können, sondern eine um 90° gedrehte Richtkraft hervorbringen und sich durch Vorschaltwiderstand beliebig herabdrücken lassen.

4. Zitternde Bewegung eines Massenpunktes

Ein Massenpunkt m bewege sich frei unter geschwindigkeitsproportionaler Dämpfung in einem Kraftfeld, das aus einem zeitlich konstanten Feld mit den Komponenten X_0, Y_0, Z_0 und einem Wechselfeld mit den Komponenten $X \sin \nu t, Y \sin \nu t, Z \sin \nu t$ zusammengesetzt sei. Dann gilt für die x -Komponente die Bewegungsgleichung

$$(1) \quad m \ddot{x} + p \dot{x} = X_0 + X \sin \nu t$$

und analoge Gleichungen für die y - und z -Komponente.

Wir nehmen nun m und ν hinreichend groß an, so daß sich die Bewegung des Massenpunktes in eine langsame fortschreitende Bewegung und eine schnelle Zitterschwingung von kleiner Amplitude zerlegen läßt. Dementsprechend setzen wir an Stelle von x in Gl. (1) den Wert $x + \xi$ ein, indem wir jetzt x der langsamen Bewegung und ξ der Zitterschwingung zuordnen. Da alsdann ξ und die entsprechenden Werte η und ζ klein sind, tritt an Stelle von X in Gl. (1) der Wert $X + \frac{\partial X}{\partial x} \xi + \frac{\partial X}{\partial y} \eta + \frac{\partial X}{\partial z} \zeta$ und ein analoger Ausdruck an die Stelle von X_0 . Die Zitterschwingung ist aus den Hauptgliedern des Wechselfeldes durch den Ansatz zu bestimmen

$$(2) \quad \begin{cases} m \ddot{\xi} + p \dot{\xi} = X \sin \nu t \\ m \ddot{\eta} + p \dot{\eta} = Y \sin \nu t \\ m \ddot{\zeta} + p \dot{\zeta} = Z \sin \nu t, \end{cases}$$

so daß für die langsame Bewegung nach dem Einsetzen von $x + \xi$ usw. in Gl. (1) die Differentialgleichungen bleiben

$$(3) \quad m \ddot{x} + p \dot{x} = X_0 + \frac{\partial X_0}{\partial x} \xi + \frac{\partial X_0}{\partial y} \eta + \frac{\partial X_0}{\partial z} \zeta + \left(\frac{\partial X}{\partial x} \xi + \frac{\partial X}{\partial y} \eta + \frac{\partial X}{\partial z} \zeta \right) \sin \nu t$$

und entsprechend für y und z .

Da in Gl. (2) die Werte X, Y und Z wegen der Kleinheit der Zitterschwingung während einer Periode derselben als konstant angesehen werden können, ergibt sich aus (2) die Lösung

$$(4) \quad \begin{cases} \xi = (a \sin \nu t + b \cos \nu t) X \\ \eta = (a \sin \nu t + b \cos \nu t) Y \\ \zeta = (a \sin \nu t + b \cos \nu t) Z \end{cases}$$

mit

$$(5) \quad a = -\frac{m}{m^2 \nu^2 + p^2}, \quad b = \frac{p a}{m \nu}.$$

Führt man diese Lösung in Gl. (3) ein, so hat man rechts zunächst das Glied X_0 . Weiter tritt ein Glied auf mit dem Faktor $\sin^2 \nu t$, nämlich

$$a \left(X \frac{\partial X}{\partial x} + Y \frac{\partial X}{\partial y} + Z \frac{\partial X}{\partial z} \right) \sin^2 \nu t$$

und schließlich Glieder mit $\sin \nu t$ sowie mit $\cos \nu t$ und mit $\sin \nu t \cdot \cos \nu t$, deren Koeffizienten ebenso wie der des Gliedes mit $\sin^2 \nu t$ und der Wert X_0 während einer Periode der Zitterschwingung sich kaum merklich ändern. Die Glieder mit $\sin \nu t$, $\cos \nu t$ und $\sin \nu t \cdot \cos \nu t$ schwanken also schnell um den Mittelwert Null, während $\sin^2 \nu t$ bekanntlich den Mittelwert $\frac{1}{2}$ hat. Bildet man deshalb in Gl. (3) von allen Gliedern den Mittelwert über eine Zitterperiode, so erhält man für die langsame Bewegung die Differentialgleichung

$$(6) \quad m \ddot{x} + p \dot{x} = X_0 + \frac{1}{2} a \left(X \frac{\partial X}{\partial x} + Y \frac{\partial X}{\partial y} + Z \frac{\partial X}{\partial z} \right).$$

Die langsame Bewegung erfolgt genau so, als wäre das Wechselfeld nicht vorhanden und an Stelle dessen ein zeitlich konstantes Zusatzfeld getreten mit den Komponenten

$$(7) \quad \begin{cases} X_1 = \frac{1}{2} a \left(X \frac{\partial X}{\partial x} + Y \frac{\partial X}{\partial y} + Z \frac{\partial X}{\partial z} \right) \\ Y_1 = \frac{1}{2} a \left(X \frac{\partial Y}{\partial x} + Y \frac{\partial Y}{\partial y} + Z \frac{\partial Y}{\partial z} \right) \\ Z_1 = \frac{1}{2} a \left(X \frac{\partial Z}{\partial x} + Y \frac{\partial Z}{\partial y} + Z \frac{\partial Z}{\partial z} \right). \end{cases}$$

Diese fortbewegende Zusatzkraft entsteht durch die räumlichen Verschiedenheiten des Wechselfeldes. Ein räumlich konstantes Wechselfeld liefert keine fortbewegende Kraft.

Hat das Wechselfeld ein Potential, ist etwa

$$X = -\frac{\partial U}{\partial x}, \quad Y = -\frac{\partial U}{\partial y}, \quad Z = -\frac{\partial U}{\partial z},$$

so hat auch die erzeugte fortbewegende Kraft ein Potential. Es wird dann nämlich

$$\begin{aligned} X_1 &= \frac{1}{2} a \left(\frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + \frac{\partial U}{\partial z} \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial z} \right) \\ &= \frac{1}{4} a \frac{\partial}{\partial x} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial U}{\partial z} \right)^2 \right). \end{aligned}$$

Das Potential der fortbewegenden Kraft ist also

$$(8) \quad U_1 = -\frac{1}{4} a \left(\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial U}{\partial z} \right)^2 \right) = -\frac{1}{4} a (X^2 + Y^2 + Z^2)$$

und $X_1 = -\frac{\partial U_1}{\partial x}$ usw.

Da nach Gl. (5) der Faktor a negativ ist, so ist das Potential U_1 immer positiv. Die fortbewegende Kraft ist von Stellen größerer nach

Stellen kleinerer Amplitude des Wechselfeldes gerichtet. Sie hat das Bestreben, das Massenteilchen aus dem Wechselfeld herauszudrängen.

In den Gl. (7) ist der Wert $\frac{1}{2} aX$ die halbe Amplitude des Sinusgliedes von ξ in Gl. (4), d. h. des mit dem Wechselfeld entgegengesetzphasigen Gliedes. Man sieht also aus (7), daß die erzeugte fortbewegende Kraft mit der Stärke der Zitterschwingung und mit der Ortsveränderlichkeit des Wechselfeldes wächst. Weiter sieht man aus (5) und (7), daß Erhöhung der Frequenz ohne Erhöhung der Amplitude des Wechselfeldes die fortbewegende Kraft verringert. Wenn bei dem Schüttelpendel die Erhöhung der Frequenz die Stabilität erhöht, also das rücktreibende Drehmoment vergrößert, so liegt dies daran, daß bei Festhalten der Schüttelamplitude die Schüttelkraft mit der Frequenz und sogar mit deren Quadrat erhöht werden muß. Auch bei dem freien Massenpunkt steigt die fortbewegende Kraft des Wechselfeldes, wenn man bei Erhöhung der Frequenz durch Vergrößerung der Wechselfeldamplitude dafür sorgt, daß die Ausschlagsweite der Zitterschwingung nicht absinkt.

In der Umgebung eines an Wechselspannung liegenden dünnen Drahtes nimmt die Feldstärke mit $1/r$ ab, also das Potential der fortbewegenden Kraft mit $1/r^2$. Die Kraft selbst ist daher abstoßend und nimmt ab mit $1/r^2$. Ist dem Wechselfeld ein Gleichfeld überlagert, das eine Anziehung mit $1/r$ bewirkt, so kann unter angebbaren Verhältnissen das geladene Massenteilchen in einem gewissen Abstand vom Draht um eine gleichsam stabile Lage zittern.

Zusammenfassung

1. Zunächst wird eine anschauliche qualitative Erklärung für das wohlbekannte und theoretisch durchaus begründete auffällige Verhalten des Schüttelpendels gegeben, das um die nach oben zeigende statisch labile Lage Schwingungen ausführen kann, die von einem Zittern überlagert sind. Einige Ausführungsformen des Versuches werden neu beschrieben.

2. Es wird die Bewegung eines Massenpunktes in einem Wechselkraftfeld untersucht. Auf einen frei unter geschwindigkeitsproportionaler Dämpfung beweglichen Massenpunkt übt das Kraftfeld infolge der eintretenden Zitterbewegung im Mittel eine fortbewegende Kraft aus, die von dem Gradienten der räumlichen Energieverteilung des Feldes abhängt und das Bestreben hat, den Massenpunkt aus dem Kraftfeld zu verdrängen.

Braunschweig-Gliesmarode.

(Eingegangen 26. Januar 1938)

Zur magnetischen Widerstandsänderung reiner Metalle

Von Max Kohler

(Mit 8 Abbildungen)

Einleitung

Unsere Kenntnisse über die Änderung des elektrischen Widerstandes reiner Metalle im Magnetfeld sind durch die umfangreichen Untersuchungen der letzten Jahre außerordentlich vermehrt worden¹⁾. Es wurden hauptsächlich folgende Effekte betrachtet:

1. Abhängigkeit der Widerstandsänderung von der kristallographischen Orientierung des Magnetfeldes bei nichtkubischen und kubischen Einkristallen.

2. Feldstärkenabhängigkeit.

3. Abhängigkeit von Temperatur und Reinheitsgrad.

4. Zusammenhang zwischen Transversal- und Longitudinaleffekt.

Obwohl viele Einzeluntersuchungen vorliegen, sind bisher keine Gesetzmäßigkeiten angegeben worden, die ein größeres Tatsachenmaterial zusammenfassen. Im folgenden werden auf Grund einfacher Annahmen, mit Hilfe der wellenmechanischen Elektronentheorie der Metalle, Beziehungen abgeleitet, deren Gültigkeit dann an Hand des vorhandenen experimentellen Materials geprüft werden soll.

§ 1. Zusammenhang zwischen Temperatur- und Feldstärkenabhängigkeit der Widerstandsänderung

Wir betrachten ein nur mit geringen Verunreinigungen behaftetes Metall. Die Verunreinigungen sollen so klein sein, daß die Zonenstruktur der Elektronenverteilung durch die Fremdelektronen nicht wesentlich gestört wird. Den Elektronen des Metalls schreiben wir dann eine mittlere isotrope Streuzeit τ zu, die von der Temperatur, dem Reinheitsgrad des Metalls und der Energie E der Elektronen abhängen wird²⁾. Über die Eigenwertverteilung (d. h.

1) E. Justi u. H. Scheffers, Phys. Ztschr. 37. S. 383, 475, 700. 1936; 38. S. 891. 1937; M. Kohler, Ann. d. Phys. [5] 20. S. 891. 1934; Ztschr. f. Phys. 95. S. 365. 1935; C. J. Milner, Proc. Roy. Soc. (London) 160. S. 207. 1937. (Dort weitere Literatur.)

2) Die Existenz einer mittleren Streuzeit läßt sich theoretisch begründen für höhere Temperaturen ($T > \Theta$) und für sehr tiefe Temperaturen ($T \ll \Theta$), im letzteren Falle muß man allerdings thermische Effekte von der Betrachtung ausschließen.

über die Abhängigkeit der Energie E von der Wellenzahl \mathfrak{R} der Elektronenwellen) machen wir keinerlei spezialisierende Voraussetzung. Die Annahme einer isotropen Streuzeit bedingt keine notwendige Beschränkung auf kubische Metalle, da die anisotrope Eigenwertverteilung genügt, um einen anisotropen elektrischen Widerstand zu erzeugen.

In Anwesenheit eines elektrischen Feldes \mathfrak{E} und eines magnetischen Feldes \mathfrak{H} sei $f = f_0 + f_1$ die Verteilungsfunktion. (f_0 bedeutet die Fermifunktion.) Dann lautet die zu lösende statistische Fundamentalgleichung:

$$(1) \quad \frac{e}{h} \left(\text{grad}_{\mathfrak{R}} f_0, \mathfrak{E} \right) + \frac{e}{h} \left(\text{grad}_{\mathfrak{R}} f \left[\frac{v}{c} \mathfrak{H} \right] \right) + a - b = 0.$$

Dabei sind: e die Ladung des Elektrons, h die Plancksche Konstante, $a - b$ die Stoßzahl, und es ist:

$$\left(\text{grad}_{\mathfrak{R}} \right)_x = \frac{\partial}{\partial \mathfrak{R}_x} \quad \text{usw.} \quad (\mathfrak{R} = \text{Wellenvektor der Elektronenwelle})$$

$$v = \frac{1}{h} \text{grad}_{\mathfrak{R}} E.$$

Über die Stoßzahldifferenz $a - b$ machen wir den Ansatz:

$$a - b = \frac{1}{\tau} f_1.$$

Wenn wir die Gl. (1) mit τ multiplizieren, und die Bezeichnungen $\mathfrak{A} = \tau \cdot \mathfrak{H}$ und $\mathfrak{F} = \tau \cdot \mathfrak{E}$ einführen, so kommt in (1) die temperaturabhängige Größe τ explizit nicht mehr vor. Bezeichnen wir den Absolutwert von \mathfrak{A} mit A , so ist, wenn wir nur die Abhängigkeit von A und dem elektrischen Feld zum Ausdruck bringen wollen:

$$f_1 = \varphi(A, F_x, F_y, F_z).$$

Da wir im Bereich des Ohmschen Gesetzes bleiben wollen, so ist f_1 eine lineare Funktion der Komponenten von \mathfrak{F} . Damit:

$$f_1 = \tau \cdot \varphi(A, \mathfrak{E}_x, \mathfrak{E}_y, \mathfrak{E}_z).$$

Der elektrische Strom, der einer Elektronenverteilung entspricht, berechnet sich in der üblichen Weise zu:

$$i = \frac{2e^2}{h} \int f_1 \text{grad}_{\mathfrak{R}} E d\tau_{\mathfrak{R}} \quad (d\tau_{\mathfrak{R}} = d\mathfrak{R}_x d\mathfrak{R}_y d\mathfrak{R}_z)$$

$$i = \frac{2e^2 \tau}{h} \cdot \int \varphi \cdot \text{grad}_{\mathfrak{R}} E d\tau_{\mathfrak{R}}.$$

Für die Leitfähigkeit im Magnetfeld ergibt sich daraus¹⁾ ein Wert von der Form:

$$\frac{1}{w_H} = \sigma_H = \tau \cdot \psi(\tau \cdot H).$$

1) Vgl. A. Sommerfeld u. H. A. Bethe, Handb. d. Phys. Bd. XXIV, 2, Ziffer 49c. Die dortigen Formeln (49,12) und (49,14) sind mit den unserigen für hohe und tiefe Temperaturen gleichwertig, wenn man τ proportional zu $1/T$ bzw. $1/T^2$ annimmt.

Die Funktion ψ hängt ab von der Orientierung des Stromes und des Magnetfeldes gegenüber den Kristallachsen. Die Leitfähigkeit ohne Magnetfeld ist proportional zu τ , so daß für die relative Widerstandszunahme dann folgt:

$$(2a) \quad \frac{\Delta w_t}{w_0} = \psi_1 \left(\frac{H}{w_0} \right) \quad (w_0 = \text{Widerstand für } H = 0).$$

Die relative Widerstandszunahme ist eine Funktion des Verhältnisses H/w_0 . Damit können Messungen bei verschiedenen Temperaturen und Feldstärken, und Reinheitsgraden aufeinander zurückgeführt werden.

Dieselben Überlegungen gelten auch für die longitudinale Widerstandsänderung, nur daß die Funktion ψ_1 eine andere sein wird:

$$(2b) \quad \frac{\Delta w_{\text{long.}}}{w_0} = \psi_2 \left(\frac{H}{w_0} \right).$$

Die quantitative Ermittlung der Funktionen ψ_1 und ψ_2 ist eine für die Theorie nur sehr schwer zu lösende Aufgabe. Für kleine Werte des Arguments $x = \frac{H}{w_0}$ können die Funktionen ψ_1 und ψ_2 durch quadratische ersetzt werden: ($x < x_k$, x_k ein kritischer Wert)

$$\frac{\Delta w_{\text{trans.}}}{w_0} = a \cdot \frac{H^2}{w_0^2}; \quad \frac{\Delta w_{\text{long.}}}{w_0} = a' \cdot \frac{H^2}{w_0^2}$$

(a, a' temperaturunabhängige Konstanten).

Für das Verhältnis $\frac{\Delta w_{\text{trans.}}}{\Delta w_{\text{long.}}}$ folgt der Wert $\frac{a}{a'}$. Dieses Verhältnis ist temperatur- und feldunabhängig. Für größere Werte des Arguments $x > x_k$ ist jedoch $\frac{\Delta w_{\text{trans.}}}{\Delta w_{\text{long.}}}$ im allgemeinen temperatur- und feldabhängig. Für sehr große Werte des Argumentes ($x \gg x_k$) sollten nach Peierls¹⁾ die Funktionen ψ_1 und ψ_2 Sättigung der Widerstandsänderung ergeben. Diese Forderung stimmt für 2wertige Metalle kubisch raumzentrierter Kristallstruktur unter Umständen nicht mehr²⁾. Da die Funktionen ψ für verschiedene Orientierung von Magnetfeld und Strom verschieden sein können, so können die Anisotropieverhältnisse von Feld und Temperatur abhängen. Im Falle, daß $x < x_k$, sind die Anisotropieverhältnisse unabhängig von Feld und Temperatur.

Für größere Werte des Argumentes ($x > x_k$) kann man über den Verlauf der Funktionen ψ_1 und ψ_2 nicht viel voraussagen. Nehmen wir etwa an, daß:

$$(3) \quad \frac{\Delta w}{w_0} = \sum_n a_n \cdot \left(\frac{H}{w_0} \right)^n, \quad \text{so ist} \quad \Delta w = \sum_n a_n \cdot \frac{H^n}{w_0^{n-1}},$$

1) R. Peierls, Ann. d. Phys. [5] 10. S. 97. 1931.

2) M. Kohler, Phys. Ztschr. 39. S. 9. 1938.

wo die a_n von der Temperatur und dem Reinheitsgrad unabhängige Größen sind. Man erkennt am Ausdruck für Δw , daß der Koeffizient von H^n die Temperaturabhängigkeit von w_0^{-n+1} besitzt. Ist insbesondere:

$$(3a) \quad \frac{\Delta w}{w_0} = a \left(\frac{H}{w_0} \right)^2 + b \cdot \frac{H}{w_0},$$

so besitzt der Koeffizient von H^2 im Ausdruck für Δw die Temperaturabhängigkeit w_0^{-1} . Der Koeffizient von H dagegen ist temperaturunabhängig und auch unabhängig vom Reinheitsgrad.

§ 2. Vergleich mit der Erfahrung

Auf Grund von Formel (2a) und (2b) erkennt man sofort die schon häufig experimentell beobachtete Erscheinung, daß die Wider-

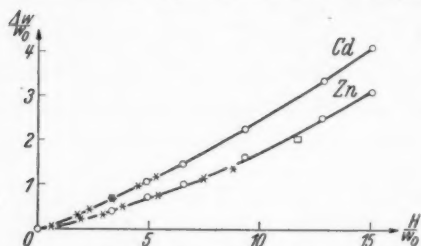


Abb. 1. $\Delta w/w_0$ als Funktion von H/w_0 für Cd und Zn nach Messungen von de Haas und van Alphen.

○ 14,2°; * 20,4°; + 63,8°; □ 17,3°

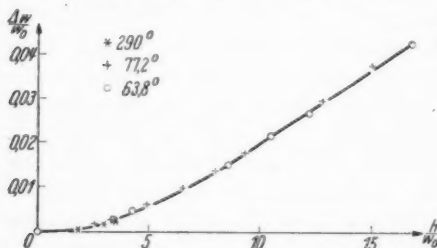


Abb. 2. $\Delta w/w_0$ als Funktion von H/w_0 für Cd nach Messungen von de Haas und van Alphen

Verhältnis sowohl mit der Temperatur, mit dem Feld, und dem Reinheitsgrad ändern, wie dies auch experimentell beobachtet wurde, z. B. an W, Cd, Ga¹⁾.

1) E. Justi u. H. Scheffers, a. a. O.; C. J. Milner, a. a. O.; W. J. de Haas u. J. W. Blom, Comm. Leiden Suppl. Nr. 82.

standsänderung unabhängig von der Temperatur ist, wenn der Idealwiderstand neben dem Restwiderstand zu vernachlässigen ist. Außerdem zeigen die Metalle mit hohen Θ -Werten (Θ charakteristische Temperatur) schon bei höheren Temperaturen die hohen Werte der Widerstandsänderung, die andere Metalle mit niedrigeren Θ -Werten erst bei tieferen Temperaturen aufweisen. Das Verhältnis des Transversaleffektes zum Longitudinaleffekt ist für $x < x_c$ unabhängig von Feld und Temperatur. Für höhere Werte des Argumentes wird sich dieses

Die Formel (2a) für den transversalen Fall kann man leicht an dem umfangreichen experimentellen Material prüfen. In Abb. 1 und 2 ist $\Delta w/w_0$ als Funktion von H/w_0 in willkürlichen Einheiten aufgetragen

für die Metalle Zn und Cd (polykristalline Proben) nach Messungen von de Haas und van Alphen¹⁾ bei verschiedenen Temperaturen und Feldern. In Abb. 3 sind die entsprechenden Meßwerte von de Haas und van Alphen für polykristallines Hg aufgetragen, und in Abb. 4 und 5 die Werte von Justi und Scheffers²⁾ an kristallinem Al. In Abb. 6 und 7 die Werte von Kapitza³⁾ an Mg, Au, Cu, Ag. Im allgemeinen liegen die Meßpunkte recht genau auf glatten Kurven, wie dies verlangt wird. Etwas außerhalb fallen die Meßpunkte in Abb. 4 an Al bei den tiefsten Temperaturen. Eine weitere, recht gute Bestätigung, hat man in den Messungen von Milner⁴⁾ an polykristallinem Cd zu sehen. Denn Milner hat gefunden, daß die Feldstärkenabhängigkeit durch eine Formel von der Form (3a) dar-

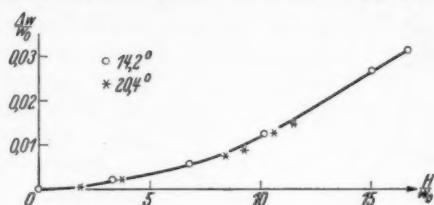


Abb. 3. $\Delta w/w_0$ als Funktion von H/w_0 für Hg nach Messungen von de Haas und van Alphen

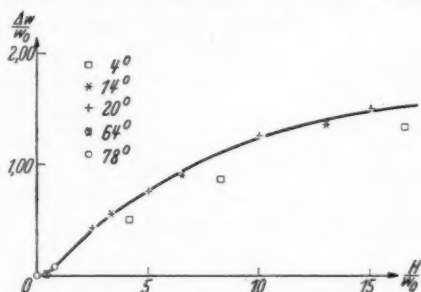


Abb. 4. $\Delta w/w_0$ als Funktion von H/w_0 für Al nach Justi und Scheffers

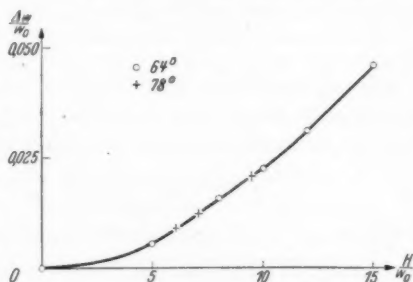


Abb. 5. $\Delta w/w_0$ als Funktion von H/w_0 für Al nach Justi und Scheffers

- 1) W. J. de Haas u. P. M. van Alphen, Comm. Leiden Nr. 225.
- 2) E. Justi u. H. Scheffers, Phys. Ztschr. **39**. S. 105. 1938.
- 3) P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. (London) **123**. S. 292. 1929.
- 4) C. J. Milner, a. a. O.

gestellt werden kann. In der Tat ergibt sich, daß der Koeffizient von H^2 im Ausdruck für Δw ungefähr proportional zu w_0^{-1} geht bei Temperaturänderungen und bei Proben verschiedener Reinheit,

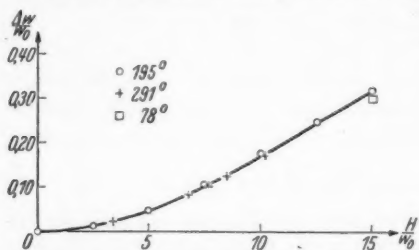


Abb. 6. $\Delta w/w_0$ als Funktion von H/w_0 für Mg nach Kapitza

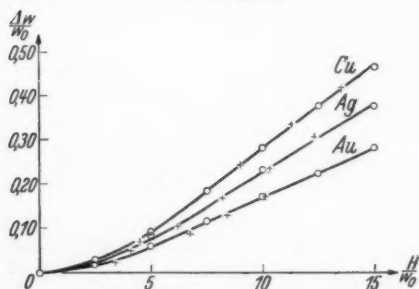


Abb. 7. $\Delta w/w_0$ als Funktion von H/w_0 für verschiedene Proben bei $T = 78^\circ$ nach Kapitza. (Proben durch \circ und $+$ unterschieden)

während der Koeffizient von H nahezu konstant bleibt. Kleine Abweichungen scheinen bei den tiefsten Temperaturen aufzutreten ($T = 2,35^\circ \text{ K}$). Es liegt kein Grund vor, anzunehmen, daß ein neuer Leitungsmechanismus bei tiefen Temperaturen die große Widerstandsänderung bedingt. Bei den allertiefsten Temperaturen ist diese Möglichkeit vielleicht nicht ganz auszuschließen, da dort $\mu H \approx k T$ wird (k Boltzmannkonstante), so daß die im allgemeinen vernachlässigte Quantisierung der Elektronenbahnen eventuell zu berücksichtigen ist.

Ein anschauliches Ergebnis über den Zusammenhang zwischen der Feldstärkenabhängigkeit und der Temperaturabhängigkeit¹⁾ von Δw kann man aus (2) erhalten, wenn man Δw nach T differenziert:

$$\frac{\partial (\Delta w)}{\partial T} = \frac{dw_0}{dT} \cdot \left[\psi \left(\frac{H}{w_0} \right) - \frac{H}{w_0} \psi' \left(\frac{H}{w_0} \right) \right].$$

Da $\frac{dw_0}{dT} > 0$, so nimmt die Widerstandsänderung bei konstantem Magnetfeld mit abnehmender Temperatur zu oder ab, je nachdem:

$$(4) \quad \psi \leq \frac{H}{w_0} \cdot \psi' \quad \text{oder} \quad \frac{\psi \left(\frac{H}{w_0} \right)}{\frac{H}{w_0}} \leq \psi' \left(\frac{H}{w_0} \right).$$

1) Auf das Bestehen eines Zusammenhangs zwischen der Feldstärken- und Temperaturabhängigkeit haben auch E. Justi u. H. Scheffers, Phys. Ztschr. 39. S. 105. 1938 aufmerksam gemacht.

Die Größe $\frac{\psi}{\frac{H}{w_0}}$ bedeutet aber nichts anderes, als den Tangens des

Winkels der Verbindungslinie des Nullpunkts mit dem Punkt der betreffenden Feldstärke (im Feldstärkendiagramm) mit der H -Achse. In Abb. 8 ist dies $\tan \alpha$. Die rechte Seite von (4) ist der Tangens des Winkels zwischen Tangente und H -Achse (in Abb. 8 ist dies $\tan \beta$). Je nachdem $\alpha < \beta$ oder $\alpha > \beta$ oder $\alpha = \beta$ ist, nimmt Δw bei der betrachteten Feldstärke mit wachsender Temperatur ab oder zu oder bleibt konstant.

Qualitativ in Übereinstimmung damit stehen die Versuche an allen Metallen, wo ein beschleunigtes Ansteigen mit dem Feld beobachtet ist. Dort nimmt die absolute Widerstandsänderung Δw mit abnehmender Temperatur zu. Außerdem ist qualitative Übereinstimmung vorhanden mit den Ergebnissen von Meißner und Scheffers¹⁾ und Justi und Scheffers²⁾ an Goldkristallen, wonach die über das Azimut des Feldes gemittelte Widerstandsänderung ziemlich gut linear mit dem Feld ansteigt. Es ist also $\alpha \approx \beta$, und es ist nach (4) Konstanz von Δw zu erwarten, wie dies der Fall ist. Steigt die Widerstandsänderung verzögert mit dem Feld an ($\alpha > \beta$), so ist Abnahme von Δw mit abnehmender Temperatur zu erwarten. Experimentell wird dies bestätigt durch Messungen von Justi und Scheffers³⁾ an Al und von de Haas und Blom⁴⁾ am Longitudinal-effekt von Ga. Messungen von Justi und Scheffers an Pb-Kristallen⁵⁾ ergaben, daß bei transversalem Magnetfeld in der Minimumstellung der Widerstand nahezu eine lineare Funktion des Magnetfeldes ist, während in der Maximumstellung der Widerstand rascher als linear mit dem Feld anwächst. In Übereinstimmung mit unseren Folgerungen bleibt Δw in der Minimumstellung bei konstantem Feld, mit abnehmender Temperatur nahezu konstant, dagegen nimmt Δw in der Maximumstellung mit abnehmender Temperatur zu. Die Anisotropieverhältnisse sind temperatur- und feldstärkenabhängig.

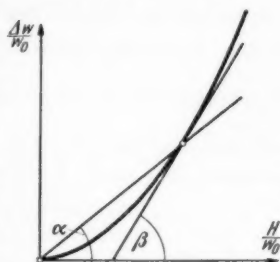


Abb. 8

1) W. Meißner u. H. Scheffers. Phys. Ztschr. 31. S. 574. 1930.

2) E. Justi u. H. Scheffers, a. a. O.

3) E. Justi u. H. Scheffers, a. a. O.

4) W. J. de Haas u. J. W. Blom, a. a. O.

5) E. Justi u. H. Scheffers, Phys. Ztschr. 39 (im Erscheinen); vgl. auch M. Kohler, Phys. Ztschr. 39. S. 9. 1938.

In schlechter quantitativer Übereinstimmung mit den Formeln (2) stehen die Ergebnisse an Bi bei tieferen Temperaturen. Im Temperaturgebiet des flüssigen Stickstoffs ist nach Schubnikow und de Haas¹⁾ die Feldstärkenabhängigkeit für verschiedene Feldorientierungen genau quadratisch ($T = 77,4^\circ$ und $T = 64,25^\circ$). Die Widerstandsänderung nimmt mit abnehmender Temperatur viel rascher zu wie w_0^{-1} . Für den Kristall P 714 folgt für das Verhältnis des Widerstandes im Magnetfeld von $H = 30625$ Gauss bei den beiden oben angegebenen Temperaturen der Wert $\frac{w_H^{64,25^\circ}}{w_H^{77,4^\circ}} = 1,7$, während für das reziproke Widerstandsverhältnis bei diesen Temperaturen der Wert 1,2 folgt.

Zusammenfassung

Es wird eine isotrope, von Temperatur und dem Reinheitsgrad abhängige Stoßzeit τ , und eine beliebige Eigenwertverteilung der Elektronen vorausgesetzt. Unter diesen Annahmen wird elektronentheoretisch ein Zusammenhang zwischen der Feldstärkenabhängigkeit der Widerstandsänderung und der Abhängigkeit der Widerstandsänderung von der Temperatur und der Reinheit, sowohl für den Quer-, als auch für den Längseffekt abgeleitet. Dieses Ergebnis wird mit den Experimenten verglichen, und dessen Gültigkeit in verschiedenen Fällen nachgewiesen.

1) L. Schubnikow u. W. J. de Haas, Comm. Leiden Nr. 210.

Berlin, 1. Institut für Theoretische Physik.

(Eingegangen 10. Dezember 1937)

Zur Änderung des Wärmewiderstands reiner Metalle im transversalen Magnetfeld

Von E. Grüneisen

(Mit 3 Abbildungen)

Nachdem M. Kohler besonders in der voranstehenden Arbeit für die Wirkung eines Magnetfelds auf den elektrischen Widerstand der Metalle ziemlich allgemeine Regeln aufgestellt und an den vorhandenen Versuchsergebnissen weitgehend bestätigt hat, liegt die Frage nahe, inwieweit diese Regeln auf den Wärmewiderstand der Metalle übertragbar sind. Wir wollen versuchen, eine Antwort zu geben auf Grund der allerdings noch spärlichen Beobachtungsergebnisse mit transversalem Magnetfeld, die H. Adenstedt und Verf. in diesen Annalen kürzlich beschrieben haben¹⁾.

Wenn die im Wiedemann-Franz-Lorenzschen Gesetz ausgedrückte Beziehung zwischen elektrischem und thermischem Widerstand der Metalle auch für die *Veränderungen* beider Widerstände durch ein Magnetfeld gültig wäre, so könnten die oben genannten Regeln bis zu einem gewissen Grade auf den thermischen Widerstand angewandt werden. Nun wurde aber in der genannten Arbeit¹⁾ gezeigt, daß die für ein reines Metall bei einer tiefen Temperatur T gebildete W.-Fr.-L.sche Größe L_T von einem Minimalwert ohne Feld mit wachsendem Magnetfeld H ansteigt, bis zu Beträgen, die sogar erheblich größer sind, als der Grenzwert $L_\infty = 2,44 \cdot 10^{-8}$, der für ein reines Metall in hoher Temperatur verlangt und empirisch auch annähernd gefunden wird.

Einen ähnlichen Anstieg von L_T kann man durch Kristallgitterstörungen bewirken, die durch Fremdatome oder Deformation entstehen²⁾. Bei der Gitterstörung rührt das Anwachsen von L_T daher, daß solche Störung, wenn nicht zu groß, einen von der Temperatur in erster Näherung unabhängigen elektrischen Restwiderstand $\Delta \rho$ erzeugt, aus dem der zusätzliche Wärmewiderstand Δw sich mit Hilfe des Grenzwerts L_∞ roh berechnen läßt nach der Gleichung (w = Wärmewiderstand, ρ = elektrischer Widerstand)

$$\Delta w = \frac{\Delta \rho}{T \cdot L_\infty} \quad (\text{Gleichung der „isothermen Geraden“}),$$

während für das ungestörte Gitter gilt

$$w = \frac{\rho}{T \cdot L_T}.$$

Wie weit die Ähnlichkeit in der Wirkung schwacher Felder und kleiner Gitterstörungen geht, erkennt man aus Abb. 1 a bis c. Hier

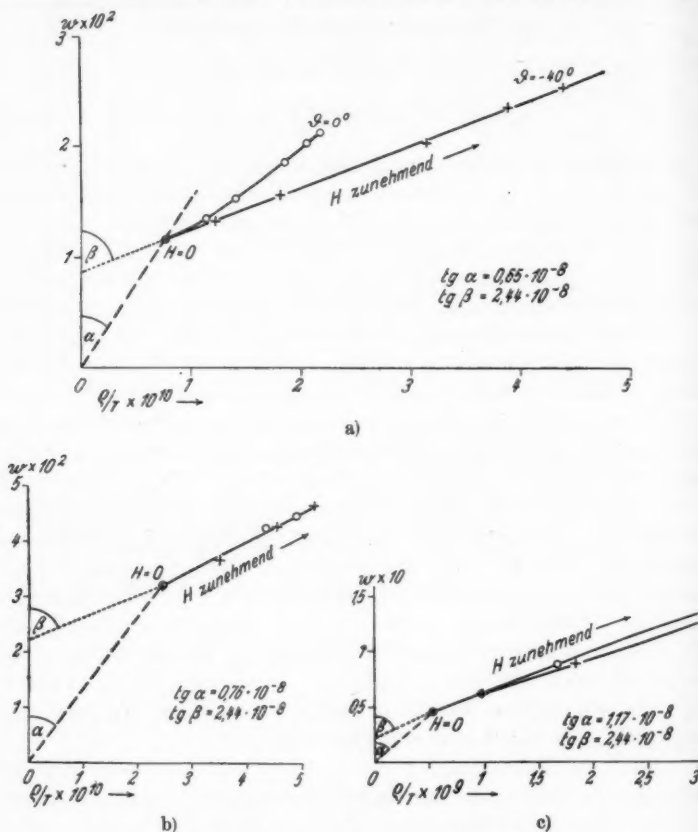


Abb. 1. Isotherme Beziehung zwischen q/T und w bei wachsendem H und $21,2^\circ \text{K}$

a) für Kupfer 12, b) für Silber 37, c) für Wolfram 13a

ist für Kupfer, Silber, Wolfram und für $21,2^\circ \text{K}$ der Widerstand w als Funktion von q/T dargestellt. Die der genannten Arbeit¹⁾ entnommenen Beobachtungspunkte gelten für die Richtungen maximaler (+) und minimaler (⊙) Feldwirkung auf die Widerstände der

mehr oder weniger einwandfreien Einkristalle. Die Bilder geben durch die Neigung der gestrichelten Geraden vom Nullpunkt zum ersten Beobachtungspunkt ($H = 0$) die W.-Fr.-L.sche Größe für das ziemlich reine Metall ohne Feld bei $21,2^\circ \text{ K}$:

$$(1) \quad \left(\frac{\varrho}{T w} \right)_{H=0} = \operatorname{tg} \alpha = L_T.$$

Ein transversales schwaches Magnetfeld verschiebt nun die Beobachtungspunkte nicht längs dieser Geraden, sondern längs einer

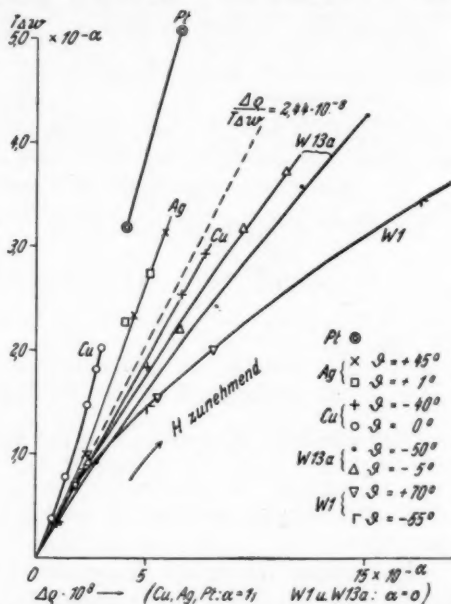


Abb. 2. Isotherme Beziehung zwischen den Änderungen des elektrischen und thermischen Widerstands regulärer Metalle bei $21,2^\circ \text{ K}$ und bei wachsendem transversalem Magnetfeld. Über die θ vgl. a. a. O.¹⁾

Geraden oder Kurve, deren Tangente im Ausgangspunkt etwa gegeben ist durch

$$(2) \quad \left(\frac{\Delta \varrho}{T \Delta w} \right)_{H=0} \approx \operatorname{tg} \beta = L_{\infty}.$$

Die Richtung dieser Ausgangstangente fällt also mit der isothermen Geraden für Gitterstörungen etwa zusammen.

So wie aber bei größeren Gitterstörungen die isothermen Geraden zur ϱ/T -Achse abbiegen, was auf den Einfluß der Gitterleitung zurückgeführt wurde²⁾, zeigen auch die Kurven der magnetischen

Widerstandsänderungen bei größeren Feldern starke Krümmungen. Man erkennt dies auf den Abb. 2 und 3. Beide haben als Ordinaten $\Delta \varrho$ und $T \Delta w$. Der feldlose Zustand liegt also für jedes Metall im Nullpunkt des Koordinatensystems. Bei kleinem H streuen die Kurven (Abb. 2) in einem verhältnismäßig geringen Winkelbereich um die gestrichelte Richtung

$$\frac{\Delta \varrho}{T \Delta w} = 2,44 \cdot 10^{-8},$$

gehen dann aber mit wachsendem H farbenartig auseinander. Die Kurven der Wolframgruppe streben zu größeren, die von Silber,

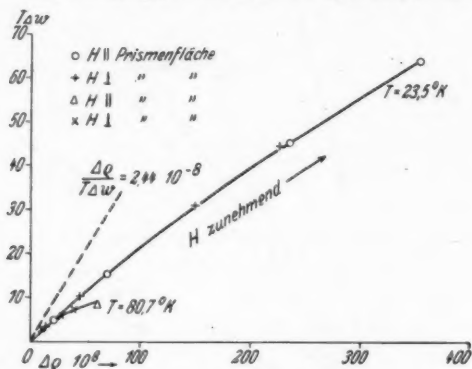


Abb. 3. Isotherme Beziehung zwischen $\Delta \varrho_H$ und $T \Delta w_H$ für Beryllium (\parallel Achse) bei 80,7 und 23,5° K

Platin, zum Teil auch Kupfer zu kleineren Winkeln gegen die Ordinatenachse.

Eine Ausnahmestellung nimmt das hexagonale Beryllium ein, das in der Richtung parallel zur kristallographischen Hauptachse untersucht ist. Hier haben zwar die Kurven (Abb. 3) für 80,7 und 23,5° K etwa die gleiche Ausgangsneigung, diese entspricht aber einem erheblich größeren $\Delta \varrho / (T \Delta w)$.

Die Beziehungen der thermischen und elektrischen Widerstandsänderungen durch ein Magnetfeld sind also doch zu verwickelt, als daß man die Kohlerschen Ergebnisse unmittelbar auf den Widerstand übertragen könnte. Immerhin ist die Tatsache, daß bei den untersuchten regulären Metallen die Neigung der Ausgangstangente, ähnlich wie die der isothermen Geraden, durch L_∞ annähernd bestimmt ist, doch wohl kein Zufall und kann als Hinweis für theoretische Erklärungsversuche dienen. Jedenfalls steht die Erfahrung, daß die Vergrößerung des elektrischen Widerstands

durch H stets größer als die des thermischen ist, mit jener Neigungsregel in einfachster Beziehung.

Nehmen wir nämlich in grober Vereinfachung an, es gelte Gl. (2) streng für kleine Widerstandsänderungen, die bei irgendeinem Felde H durch ΔH bewirkt werden, so erhält man durch Division von Gl. (2) mit Gl. (1)

$$\frac{\Delta \varrho_H}{\varrho_{H=0}} : \frac{\Delta w_H}{w_{H=0}} = \frac{L_\infty}{L_T} = \frac{1}{L_T} \cdot 2,44 \cdot 10^{-8}.$$

Je tiefer die Temperatur, um so kleiner ist L_T für das ungestörte Metallgitter, um so größer das Verhältnis der relativen Änderungen des elektrischen und thermischen Widerstands durch ein Magnetfeld.

Auch über den *Einfluß der Gitterleitung* λ_g kann man sich ein Bild machen, wenn man die Additivität von Elektronen- und Gitterleitung für das Wärmeleitvermögen annimmt,

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_g \quad \text{oder} \quad \frac{1}{w} = \frac{1}{w_e} + \frac{1}{w_g},$$

die Hypothese 2 nur für w_e gelten läßt

$$\left(\frac{\Delta \varrho}{T \Delta w_e} \right)_H = L_\infty$$

und λ_g bzw. w_g unabhängig von H setzt.

Dann folgt für das bei irgendeinem Felde beobachtete

$$\left(\frac{\Delta \varrho}{T \Delta w} \right)_H = \left(\frac{\Delta \varrho}{T \Delta w_e} \right)_H \left(\frac{w_e}{w} \right)_H^2 = L_\infty \left(\frac{\lambda}{\lambda - \lambda_g} \right)_H^2.$$

Je stärker also die Gitterleitung in Frage kommt, um so mehr muß die linke Seite über L_∞ hinauswachsen. Ist nun eine von H unabhängige Gitterleitung vorhanden, so wird ihr Anteil an der Gesamtleitung mit zunehmendem Magnetfeld wachsen, also muß mit zunehmendem Felde die Neigung der Kurven gegen die Ordinatenachse in Abb. 2 und 3 wachsen.

Die Krümmung der Kurven für Wolfram und Beryllium entspricht qualitativ dem Einfluß der Gitterleitung, deren Betrag a. a. O.¹⁾ als ziemlich gering gegen $\lambda_{H=0}$ festgestellt wurde, trotzdem aber ausreicht, um eine Krümmung der Kurven bei hohen Feldern zu erklären.

Für die zum Teil mit entgegengesetztem Vorzeichen auftretenden Krümmungen in Abb. 2 vermögen wir keinen Grund anzugeben.

Das Verhältnis der *relativen* Erhöhungen von ϱ und w durch H würde durch den Einfluß der Gitterleitung wie folgt verändert. Dividiert man die letzte Gleichung mit

$$\left(\frac{\varrho}{T w} \right)_{H=0} = \left(\frac{\varrho}{T w_e} \right)_{H=0} \cdot \left(\frac{\lambda}{\lambda - \lambda_g} \right)_{H=0} = (L_e)_T \left(\frac{\lambda}{\lambda - \lambda_g} \right)_{H=0},$$

so ergibt sich

$$\frac{\Delta q_H}{q_{H=0}} : \frac{\Delta w_H}{w_{H=0}} = \frac{L_\infty}{(L_e)_T} \cdot \left(\frac{\lambda}{\lambda - \lambda_g} \right)_H^2 \cdot \left(\frac{\lambda - \lambda_g}{\lambda} \right)_{H=0}.$$

Der letzte Faktor der rechten Seite ist nach unseren Erfahrungen für reine Metalle bei tiefen Temperaturen meist von 1 wenig verschieden, der mittlere Faktor aber muß mit wachsendem Felde wachsenden Einfluß gewinnen.

Daß die Wirkung eines transversalen Magnetfelds auf den elektrischen Widerstand größer als auf den thermischen ist, rührt also einmal her von der Tatsache, daß das Magnetfeld in mancher Hinsicht wie eine Gitterstörung wirkt, zweitens von dem Einfluß der Gitterleitung. Daß es ähnliche Folgen hat, wenn die Elektronen, durch H ungestört, mit einem gestört-periodischen Kraftfeld kollidieren oder wenn die durch H abgelenkten Elektronen mit dem ungestört-periodischen Kraftfeld kollidieren, ist einleuchtend.

Literaturverzeichnis

- 1) E. Grüneisen u. H. Adenstedt, Ann. d. Phys. [5] **31**. S. 714. 1938.
- 2) E. Grüneisen u. E. Goens, Ztschr. f. Phys. **44**. S. 615. 1927; E. Grüneisen u. H. Reddemann, Ann. d. Phys. [5] **20**. S. 843. 1934.

Marburg/L., Physikalisches Institut.

(Eingegangen 12. März 1938)